РОСКАТАЛИЗ

СБОРНИК ТЕЗИСОВ

Санкт-Петербург, Россия

21 - 26 апреля 2025

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
«Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II»

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Ордена Трудового Красного Знамени
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»,
Химический факультет

Центр компетенций НТИ
«Водород как основа низкоуглеродной экономики»

V Российский конгресс по катализу

«РОСКАТАЛИЗ»

21 - 26 апреля 2025 г., г. Санкт-Петербург

СБОРНИК ТЕЗИСОВ

https://catalysis.ru/resources/institute/Publishing/Report/2025/roscatalysis.jpg

Новосибирск – 2025

УДК 544.47+66.097
ББК 24.54
Р764

Р764 **РОСКАТАЛИЗ.V Российский конгресс по катализу** : Сборник тезисов
(21-26 апреля 2025 г., Санкт-Петербург, Россия)
[Электронный ресурс] / под редакцией акад. В.И. Бухтиярова, д.х.н. О.Н. Мартьянова,
к.х.н. М.О. Казакова, к.х.н. Д.И. Потемкина
– Новосибирск : Институт катализа СО РАН, 2025.
– https://catalysis.ru/resources/institute/Publishing/Report/2025/roskat.pdf
– ISBN 978-5-906376-59-6

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
«Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II»
- Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук
- Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
- Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», Химический факультет
- Центр компетенций НТИ «Водород как основа низкоуглеродной экономики»

Сборник включает тезисы пленарных и ключевых лекций, устных, стендовых и заочных докладов:
Секция 1. Физико-химические основы катализа
Секция 2. Технологии производства катализаторов
Секция 3. Промышленные катализаторы и каталитические процессы
Секция 4. Перспективные катализаторы и каталитические процессы

Молодёжная школа по катализу

Круглый стол «Применение синхротронного излучения в каталитических исследованиях»

Круглый стол «Расширение потенциала палладия для развития новых каталитических технологий»

Круглый стол «Технологическая независимость катализаторной подотрасли»

УДК 544.47+66.097
ББК 24.54

ISBN 978-5-906376-59-6 © Институт катализа СО РАН, 2025

Организаторы конгресса

- 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 «Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II»
- Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
  Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук
- Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
  Ордена Трудового Красного Знамени
  Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
- Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
  «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»,
  Химический факультет
- Центр компетенций НТИ
  «Водород как основа низкоуглеродной экономики»

Генеральный партнер конгресса

ЧУ СЦ «ВНИИГАЗ - Сертификат»

Палладиевый партнер конгресса

ПАО «ГМК «Норильский никель»

Бронзовые спонсоры конгресса

ООО «ФИЗЛАБПРИБОР»

ООО «Сигм плюс инжиниринг»

ООО «НКЦ «ЛАБТЕСТ»

ООО «РИОС-Инжиниринг»

ООО «Диаэм»

Спонсоры конгресса

ООО ЦКХ «ХромоСиб»

ЮРГПУ (НПИ)
НИИ «Нанотехнологии и новые материалы»

ООО «НПФ «Мета-хром»

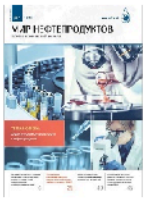
ООО ПК «Юнайтед Кэталист Текнолоджис»

Информационная поддержка

Журнал
«Кинетика и катализ»

Журнал
«Катализ в промышленности»

Журнал
«Нефтехимия»



Научно-технический журнал
«Мир нефтепродуктов»

Журнал
«Записки Горного института»

Рабочие комитеты

Научный комитет

Председатели

Бухтияров Валерий Иванович, Новосибирск
академик РАН, доктор химических наук, профессор, директор ИК СО РАН

Литвиненко Владимир Стефанович, Санкт-Петербург
доктор технических наук, профессор, ректор Санкт-Петербургского горного университета императрицы Екатерины II

Пармон Валентин Николаевич, Новосибирск
академик РАН, доктор химических наук, профессор, вице-президент РАН,
председатель СО РАН, научный руководитель ИК СО РАН

Заместители председателей

Алдошин Сергей Михайлович, Москва
академик РАН, доктор химических наук, профессор, вице-президент РАН,
научный руководитель ИПХФ РАН

Анаников Валентин Павлович, Москва
академик РАН, доктор химических наук, член дирекции,
руководитель направления стратегии и развития ИОХ РАН

Егоров Михаил Петрович, Москва
академик РАН, доктор химических наук, научный руководитель ИОХ РАН

Калмыков Степан Николаевич, Москва
академик РАН, доктор химических наук, профессор, вице-президент РАН,
научный руководитель Химического факультета МГУ

Кукушкин Вадим Юрьевич, Санкт-Петербург
академик РАН, доктор химических наук, профессор СПбГУ

Максимов Антон Львович, Москва
член-корр. РАН, профессор РАН, доктор химических наук, директор ИНХС РАН

Пашкевич Наталья Владимировна, Санкт-Петербург
доктор экономических наук, заместитель ректора — первый проректор Санкт-Петербургского горного университета императрицы Екатерины II

Прищепа Олег Михайлович, Санкт-Петербург
доктор геолого-минералогических наук, проректор по научной деятельности
Санкт-Петербургского горного университета императрицы Екатерины II

Члены комитета

Водянкина Ольга Владимировна, Томск
доктор химических наук, профессор, заведующая кафедрой
Физической и коллоидной химии Химического факультета ТГУ

Дедов Алексей Георгиевич, Москва
академик РАН, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой
Общей и прикладной химии РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина

Лавренов Александр Валентинович, Омск
доктор химических наук, директор ЦНХТ ИК СО РАН

Лихолобов Владимир Александрович, Новосибирск
член-корр. РАН, доктор химических наук, профессор, г.н.с. ИК СО РАН

Пашкевич Мария Анатольевна, Санкт-Петербург
доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой геоэкологии,
научный руководитель Научного центра «Оценки техногенной трансформации экосистем»,
Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II

Пягай Игорь Николаевич, Санкт-Петербург
доктор технических наук, старший научный сотрудник, научный руководитель Научного центра «Проблем переработки минеральных и техногенных ресурсов», Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II
Рудко Вячеслав Алексеевич, Санкт-Петербург
кандидат технических наук, исполнительный директор Научного центра «Проблем переработки минеральных и техногенных ресурсов» Санкт-Петербургского горного университета императрицы Екатерины II

Скорб Екатерина Владимировна, Санкт-Петербург
доктор химических наук, профессор, директор НОЦ Инфохимии, Университет ИТМО

Стахеев Александр Юрьевич, Москва
доктор химических наук, профессор, ИОХ РАН

Таран Оксана Павловна, Красноярск
доктор химических наук, профессор РАН, директор ИХХТ СО РАН

Трифонов Александр Анатольевич, Москва
член-корр. РАН, доктор химических наук, директор ИНЭОС РАН

Индустриальный комитет

Председатели

Аксютин Олег Евгеньевич, Санкт-Петербург
член-корр. РАН, доктор технических наук, заместитель Председателя Правления — начальник Департамента (перспективное развитие) ПАО «Газпром»
Ведягин Алексей Анатольевич, Нижний Новгород
доктор химических наук, директор по развитию ЗАО «Нижегородские сорбенты»
Капустин Владимир Михайлович, Москва
доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии переработки нефти РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина
Клейменов Андрей Владимирович, Санкт-Петербург
доктор технических наук, начальник управления инновационного развития и интеллектуальной собственности Департамента развития нефтепереработки и нефтегазохимии Дирекции переработки нефти и газа ПАО «Газпром нефть»
Кузнецов Максим Владимирович, Москва
исполнительный директор Российской ассоциации производителей удобрений (РАПУ)
Медведев Дмитрий Александрович, Салават
генеральный директор ООО «Салаватский катализаторный завод»
Недзвецкий Максим Юрьевич, Санкт-Петербург
кандидат экономических наук, генеральный директор ООО «Газпром ВНИИГАЗ»
Тарарыкин Александр Геннадьевич, Москва
генеральный директор АО «Редкинский катализаторный завод»

Организационный комитет

Председатели

д.х.н., профессор РАН Мартьянов Олег Николаевич
Институт катализа СО РАН, Новосибирск

к.х.н. Иванов Михаил Владимирович
Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II, Санкт-Петербург

к.т.н. Суслов Анатолий Павлович
Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II, Санкт-Петербург

Заместители председателя

Замятин Егор Олегович
Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II, Санкт-Петербург

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

Кашлев Артур Вячеславович
Научный центр «Проблем переработки минеральных и техногенных ресурсов»
Санкт-Петербургского горного университета императрицы Екатерины II, Санкт-Петербург

Ковалева Александра Николаевна
Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II, Санкт-Петербург

к.х.н. Потемкин Дмитрий Игоревич
Институт катализа СО РАН, Новосибирск

Члены комитета

д.х.н., профессор РАН Адонин Николай Юрьевич, Институт катализа СО РАН, Новосибирск

Артюшевский Дмитрий Игоревич, Научный центр «Переработки ресурсов»
Санкт-Петербургского горного университета императрицы Екатерины II, Санкт-Петербург

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

к.т.н. Габдулхаков Ренат Раилевич, Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II, Санкт-Петербург

к.х.н. Габриенко Антон Алексеевич, Институт катализа СО РАН, Новосибирск

д.т.н. Горланов Евгений Сергеевич, Научный центр «Переработки ресурсов»
Санкт-Петербургского горного университета императрицы Екатерины II, Санкт-Петербург

к.х.н. Дубинин Юрий Владимирович, Институт катализа СО РАН, Новосибирск

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

д.ф.-м.н. Зубавичус Ян Витаутасович, Институт катализа СО РАН, ЦКП «СКИФ», Новосибирск

к.т.н. Зубкова Ольга Сергеевна, Санкт-Петербургский горный университет
императрицы Екатерины II, Санкт-Петербург

к.т.н. Ивкин Алексей Сергеевич, Научный центр «Переработки ресурсов»
Санкт-Петербургского горного университета императрицы Екатерины II, Санкт-Петербург

д.х.н. Каичев Василий Васильевич, Институт катализа СО РАН, Новосибирск

д.т.н. Карапетян Кирилл Гарегинович, Санкт-Петербургский горный университет
императрицы Екатерины II, Санкт-Петербург

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

д.х.н. Коваленко Галина Артемьевна, Институт катализа СО РАН, Новосибирск

д.х.н., профессор РАН Козлов Денис Владимирович, Институт катализа СО РАН, Новосибирск

д.х.н., профессор РАН Козлова Екатерина Александровна, Институт катализа СО РАН, Новосибирск

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

к.т.н. Лебедев Андрей Борисович, Научный центр «Переработки ресурсов»
Санкт-Петербургского горного университета императрицы Екатерины II, Санкт-Петербург

д.т.н. Литвинова Татьяна Евгеньевна, Санкт-Петербургский горный университет
императрицы Екатерины II, Санкт-Петербург

д.х.н. Мацько Михаил Александрович, Институт катализа СО РАН, Новосибирск

к.т.н. Петрова Татьяна Анатольевна, Санкт-Петербургский горный университет
императрицы Екатерины II, Санкт-Петербург

к.т.н. Попов Григорий Геннадьевич, Научный центр «Переработки ресурсов»
Санкт-Петербургского горного университета императрицы Екатерины II, Санкт-Петербург

Свахина Яна Андреевна, Научный центр «Переработки ресурсов»
Санкт-Петербургского горного университета императрицы Екатерины II, Санкт-Петербург

д.х.н. Снытников Павел Валерьевич, Институт катализа СО РАН, Новосибирск

Титова Мария Евгеньевна, Научный центр «Переработки ресурсов»
Санкт-Петербургского горного университета императрицы Екатерины II, Санкт-Петербург

к.т.н. Утенкова Татьяна Геннадьевна, Научный центр «Переработки ресурсов»
Санкт-Петербургского горного университета императрицы Екатерины II, Санкт-Петербург

Хромова Софья Михайловна, Научный центр «Переработки ресурсов» Санкт-Петербургского горного университета императрицы Екатерины II, Санкт-Петербург

д.т.н. Черемисина Ольга Владимировна, Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II, Санкт-Петербург

д.т.н. Шариков Феликс Юрьевич, Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II, Санкт-Петербург

Бажин Влдимир Юрьевич, Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II, Санкт-Петербург

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

д.х.н. Яковлев Вадим Анатольевич, Институт катализа СО РАН, Новосибирск

к.х.н. Яшник Светлана Анатольевна, Институт катализа СО РАН, Новосибирск

Аникина Анастасия Станиславовна, Институт катализа СО РАН, Новосибирск
Барсуков Тимур Олегович, Институт катализа СО РАН, Новосибирск
Иммен Александра Романовна, Институт катализа СО РАН, Новосибирск
Казакова Ева Константиновна, Институт катализа СО РАН, Новосибирск
Кривоногов Артём Николаевич, Институт катализа СО РАН, Новосибирск

Секретариат

Суворова Марина Сергеевна, Институт катализа СО РАН, Новосибирск
Логунова Светлана Сергеевна, Институт катализа СО РАН, Новосибирск

Сидоренко Анна Сергеевна, Институт катализа СО РАН, Новосибирск

ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ
ПЛ-1 – ПЛ-5

ПЛ-1

Научно-технические вызовы глубокой переработки природного газа

Недзвецкий М.Ю.
ООО «Газпром ВНИИГАЗ», Санкт-Петербург, Россия

ПЛ-2

Предсказание структуры наночастиц и поверхностей кристаллов: на пути к теоретическому дизайну катализаторов

Оганов А.Р.
Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

ПЛ-3

Новые тенденции в развитии гомогенного металлокомплексного катализа

Карасик А.А.
Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ОСП ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия
karasik@iopc.ru

Развитие гомогенного катализа было отмечено несколькими ключевыми вехами, которые значительно продвинули вперед эту область химии. Эти вехи не только улучшили понимание каталитических процессов, но и расширили применение гомогенного катализа в различных отраслях промышленности, включая фармацевтику, энергетику и создание новых материалов. Эволюция гомогенного катализа характеризуется разработкой новых каталитических систем, открытием новых механизмов реакций и внедрением экологически безопасных методов. Развитие координационной химии обеспечило более глубокое понимание каталитических механизмов на молекулярном уровне, облегчив разработку катализаторов с высокой активностью и селективностью.

Введение комплексов переходных металлов, таких как родий и палладий, произвело революцию в гомогенном катализе, обеспечив проведение широкого спектра реакций, включая карбонилирование, гидроформилирование и реакции С-С сочетания, такие как реакции Хека и Судзуки. Эти реакции, а также катализируемое медью аминирование, стали важным достижением в области тонкого органического синтеза. Создание катализаторов, способных производить хиральные молекулы с высокой энантиоселективностью, стало ключевым шагом в развитии асимметрического катализа, что особенно значимо для фармацевтической промышленности.

Несмотря на значительные достижения в области гомогенного катализа, остаются проблемы, связанные с разработкой более устойчивых и экономически эффективных каталитических систем. Катализ координационными соединениями неблагородных переходных металлов, редкоземельных металлов и металлов основных групп, а также применение принципов зеленой химии являются многообещающими тенденциями развития области. Кроме того, интеграция гомогенного катализа с другими каталитическими системами, такими как гетерогенный катализ, может открыть новые возможности для инноваций и повышения эффективности химического синтеза.

Развитие новых подходов к формированию перспективных эффективных гомогенных металлокомплексных катализаторов и каталитических систем является одним из ключевых направлений развития ИОФХ им. А. Е. Арбузова, отмечающего в этом году 80-летний юбилей. В рамках развития экологически безопасных методов синтеза разработаны электрохимические каталитические реакции ароматического C(sp2)-H фосфорилирования, аминирования, алкилирования, фторалкилирования и

галогенирования, а также реакции электрохимического восстановления углекислого газа, в которых в качестве катализаторов выступают производные никеля, кобальта и серебра. Медиаторный электрохимический синтез наночастиц металлов, являющийся эффективной безотходной технологией получения наночастиц металлов в объеме раствора, открывает возможности использования гомогенного катализа для получения гетерогенных нанокатализаторов.

Молекулярный дизайн фосфорорганических пинцерных, P,N-циклических и хиральных бициклических лигандов, а также их комплексов с переходными металлами позволил создать ряд эффективных и селективных гомогенных катализаторов олигомеризации олефинов и энантиоселективного формирования C-C связей.

Важной вехой развития стало создание новых не содержащих платины катализаторов превращения водорода – необходимых для развития водородной энергетики. В роли наиболее эффективных катализаторов выступают комплексы никеля с циклическими P,N-лигандами, в которых нуклеофильное содействие азотного донорного центра обеспечивает дополнительную активацию молекулы водорода при окислении в топливном элементе, а также транспорт протона к каталитическому центру при электрохимическом синтезе водорода.

Кроме того, была разработана методология формирования биосовместимых наночастиц типа «ядро-оболочка», в которых в качестве ядра выступают наноразмерные люминесцентные комплексы меди и золота с циклическими P,N-лигандами – потенциальные тераностики, катализирующие формирование активных форм кислорода в раковых клетках. Показано, что медные комплексы с P,N-лигандами способны выступать фотокатализаторами при электрохимическом восстановлении молекулярного азота до аммиака.

Благодарности: проф. Будниковой Ю.Г., проф. Янилкину В.В., проф. РАН Яхварову Д.Г. и к.х.н. Загидуллину А.А. за предоставленные материалы.

Литература:

[1] Чарушин В.Н., Вербицкий Е.В., Чупахин О.Н., и др. // Успехи химии. 2024. Т.93. RCR5125.

ПЛ-4

Каталитические процессы в нейронных системах. Молекулярные основы интеллекта

Варфоломеев С.Д.
Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия

ПЛ-5

Топливные процессоры и электрохимические генераторы на базе топливных элементов: от лабораторных разработок до опытного производства

Снытников П.В.
Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
pvsnyt@catalysis.ru

Электрохимические генераторы (ЭХГ) традиционно состоят из нескольких основных блоков: батареи топливных элементов, топливного процессора, содержащего каталитический риформер исходного топлива, пусковое устройство, каталитический дожигатель отходящих (анодных) газов, теплообменного оборудования, а также вспомогательных подсистем, обеспечивающих запуск и функционирование. В докладе суммированы результаты проведенных многолетних работ, направленных на разработку структурированных катализаторов, их методов синтеза, рассматриваются примеры конструкций реакторов на их основе для получения синтез газа из различного углеводородного сырья: природного газа, сжиженного углеводородного газа (пропан-бутановых смесей), спиртов и эфиров, жидких углеводородов (бензина, дизельного топлива) для питания топливных элементов [1-3]. Обсуждаются подходы по применению платформенных решений, направленных на унификацию базовых стадий изготовления катализаторов для улучшения технологичности процесса и снижения его себестоимости при организации опытного производства.

Для уменьшения температурных неоднородностей при проведении паровой, автотермической конверсии или парциального окисления топлива, возникающих из-за высокого экзотермического или эндотермического эффекта реакций, рассмотрены преимущества применения металлической основы, обладающей высокой теплопроводностью - сеток, пенометаллов, фольги. На примере выращивания на поверхности металла кристаллов гидроксида алюминия, который во время прокаливания при температуре выше 600°C вначале переходит в η-Al_2O_3, а выше 900 °C претерпевает превращение в θ-Al_2O_3, предложены варианты нанесения стабильных и прочных каталитических покрытий, позволяющих добиваться высокой адгезии с подложками, высокой механической прочности в жестких реакционных условиях. Особенность получаемого покрытия заключается в столбчатой (игольчатой) структуре кристаллов оксида алюминия, имеющих длину 30-60 μм, каждый из которых химически прочно связан с металлической подложкой. Структура является «дышащей», при термическом расширении металлической основы кристаллы оксида алюминия пространственно перемещаются друг относительно друга без нарушения взаимодействия с металлом. Сформированный на поверхности металла слой оксида алюминия может быть использован как темплат для нанесения дополнительного слоя активного носителя, например, CeO_2 или твердого раствора $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-\delta}$

(допированного переходными металлами в зависимости от реакционных условий) положительно зарекомендовавшего себя в процессах окислительной конверсии углеводородов в синтез газ.

Обобщены данные по функционированию катализаторов разнообразного состава: на основе благородных металлов (Rh, Ru, Pd, Pt), переходных элементов (в основном Ni, Co, Cu), биметаллических композиций в комбинации с варьированием носителя из индивидуальных или смешанных оксидов Zr, Ce, Gd, La, Y, Pr, Al, а также допированных щелочными и щелочно-земельными металлами. В частности, обсуждается опыт их применения в составе компактных электрохимических генераторов на основе твердооксидных топливных элементов микротрубчатой конструкции (МТ-ТОТЭ), разрабатываемых и изготавливаемых коллективом ООО «НИЦ «ТОПАЗ».

Компактные ЭХГ «Топаз» предназначены для использования в качестве автономного источника электропитания для дополнения встроенной аккумуляторной батареи современной мобильной электронной аппаратуры (индивидуального электротранспорта, робототехники, ноутбуков), а также для использования в качестве основного или временного источника электропитания стационарных систем различного назначения малой мощности потребления: станций фото-видеофиксации, датчиков мониторинга, сигнальных осветительных устройств и других применений.

Благодарности: Выполнение исследований осуществлялось при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0033), Фонда поддержки проектов Национальной технологической инициативы, грантов Российского научного фонда (проекты 19-19-00257, 17-79-30071).

Литература:

[1] Badmaev S.D., Belyaev V.D., Sobyanin V.A. // International J of Hydrogen Energy. 2024. V.51. P. 648-654.
[2] Shilov V.A., Rogozhnikov V.N., Potemkin D.I., Snytnikov P.V. // Kinetics and Catalysis. 2023. V.64. P. 96-104.
[3] Shilov V., Potemkin D., Rogozhnikov V., Snytnikov P. // Materials. 2023. V.16. P. 599:1-33.

КЛЮЧЕВЫЕ ЛЕКЦИИ
КЛ-1 – КЛ-9

КЛ-1

Современные тенденции развития полиолефиновой промышленности

Салахов И.И.
Центр пилотирования технологий, ООО «СИБУР ЦСПО», Тобольск, Россия

КЛ-2

Адсорбционно-индуцированная сегрегация как способ управления составом поверхности и свойствами биметаллических катализаторов

Бухтияров А.В.[1], Панафидин М.А.[1], Машковский И.С.[2], Зубавичус Я.В.[1], Просвирин И.П.[3], Бухтияров В.И.[3], Стахеев А.Ю.[2]

1 – ЦКП «СКИФ» Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Наукоград Кольцово, Россия

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

3 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

avb@catalysis.ru

Биметаллические наносистемы привлекают широкое внимание исследователей, в первую очередь, в области гетерогенного катализа. Хорошо известно, что введение второго металла в биметаллические катализаторы приводит либо к изменениям электронных свойств активного металла, либо к созданию нужной структуры активных центров, что в свою очередь приводит к улучшению их каталитических свойств в целом ряде промышленно важных реакций. Структура поверхности в таких системах может быть целенаправленно модифицирована за счёт использования эффектов адсорбционно-индуцированной сегрегации при проведении определенных предварительных обработок катализаторов в различных газовых средах при определённой температуре. Так, сегрегационные эффекты могут быть использованы в качестве инструмента для тонкой настройки структуры активных центров на поверхности катализаторов.

В настоящей лекции рассмотрена природа сегрегационных процессов для двух типов систем: твердых растворов замещения (Pd-Au, Pd-Ag) и интерметаллических соединений (Pd-In), а также продемонстрирована возможность их использования для «тонкой настройки» активных центров на поверхности катализаторов. В итоге, при помощи методов РФЭС, ИК адсорбированного CO и каталитического тестирования показано, что сегрегационные эффекты являются эффективным инструментом для настройки поверхности, позволяющим оптимизировать активность и селективность катализатора в реакциях селективного гидрирования тройной C≡C связи.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ЦКП “СКИФ” Института катализа СО РАН (FWUR-2024-0042).

КЛ-3

In situ диагностика химических реакций в микрофлюидных системах

Гуда А.А.[1], Арзуманян А.В.[2], Горбунов Д.Н.[3], Чапек С.В.[1], Терещенко А.А.[1], Загребаев А.Д.[1], Махмуд Эид[1], Солдатов А.В.[1]
1 – МИИИМ ЮФУ, Ростов-на-Дону, Россия
2 – МГУ им. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия
3 – ИНЭОС РАН, Москва, Россия
guda@sfedu.ru

Микрофлюидные системы предлагают уникальные возможности для высокопроизводительного скрининга условий реакции. Обратная связь в автономной системе обеспечивается спектральными данными, измеренными из капилляра в режиме in situ. В данной работе обсуждается разработка новых подходов спектрального мониторинга и их интеграция с микрофлюидными системами для онлайн-мониторинга состава реакционной смеси и состояния активных центров металла. Показаны результаты для двух промышленно важных практических применений в реакции гидроформилирования и гидросилилирования.

Гомогенное гидроформилирование является важной промышленной реакцией для производства альдегидов и спиртов. Металлокомплексы Rh, модифицированные лигандами третичных аминов, позволяют проводить тандемные однореакторные реакции для превращения олефинов непосредственно в спирты. Выход реакции зависит от координации атомов Rh или образования кластеров Rh. Рентгеновская абсорбционная спектроскопия за К-краем родия является уникальным инструментом для исследования координации Rh. Наша работа демонстрирует экспериментальную установку и проточную ячейку, разработанную для измерений в условиях сегментированного потока газ-жидкость при повышенных давлении и температуре. Количественный анализ данных XAS проводился с использованием библиотеки теоретических спектров, рассчитанных для соответствующих мономерных, димерных комплексов родия и небольших кластеров. Мы показываем, что в сегментированном потоке присутствие аминов в реакции предотвращает образование кластеров Rh в пользу димеров Rh.

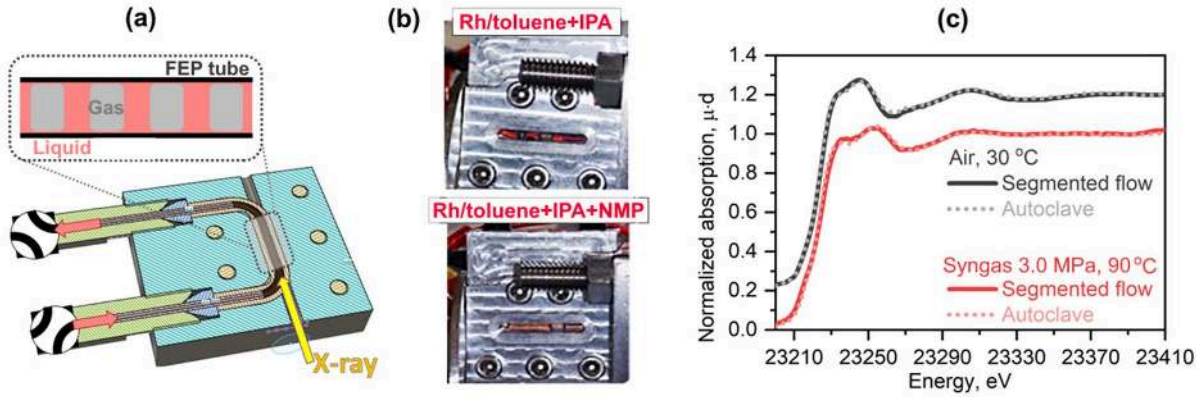


Рисунок 1. Ячейка для in situ диагностики катализатора родия в реакции гидроформилирования в сегментированном потоке газ-жидкость

Гидросилилирование алкенов — промышленно важная каталитическая реакция получения органосиланов. Этот процесс часто основан на использовании гомогенных Pt-катализаторов. Учитывая высокую стоимость платины и ее потери важной задачей

современной химии является поиск новых подходов, позволяющих снизить ее расход. Гетерофазные (двухфазные) каталитические системы для гидросилилирования обладают дополнительными преимуществами с точки зрения высокой активности и разделения продуктов, однако крупномасштабный синтез в гетерофазных условиях осложняется ограниченными массо- и теплопереносом. Чтобы решить эти проблемы, мы разработали капельную микрофлюидную систему для гетерофазного гидросилилирования. Скорость реакции была выше в более тонких капиллярах из-за увеличения удельной площади между фазой катализатора и реагентами, а также было достигнуто легкое разделение фаз катализатора и продукта. Мы обнаружили, что рамановская спектроскопия является удобным инструментом для онлайн-мониторинга, а микрофлюидные 3D печатные реакторы обеспечивают компактную конструкцию всей системы со сложной топологией каналов. Полученные результаты открывают новые перспективы для автоматизации процессов и онлайн спектральной диагностики реакций двухфазного гидросилилирования в режиме капельного потока.

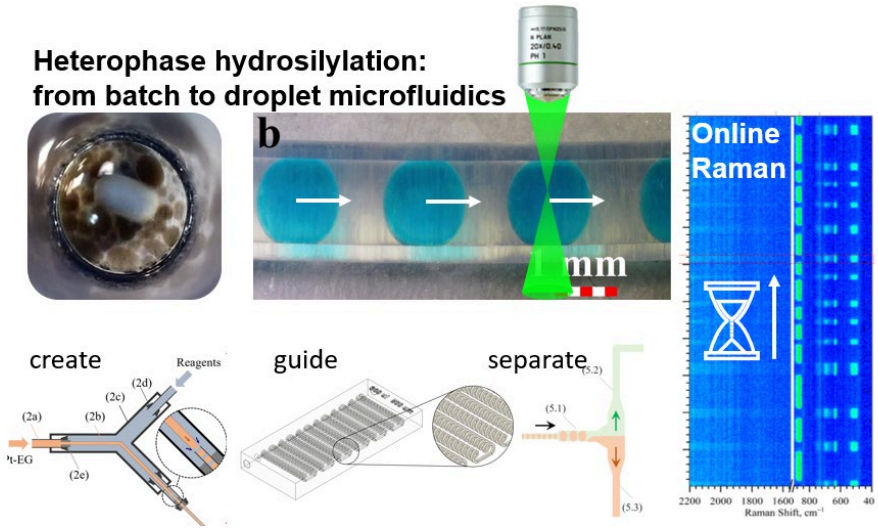


Рисунок 2. Перевод реакции гидросилилирования в проточный режим: схема измерения спектров комбинационного рассеяния и 3D печатные микрореакторы

Благодарности: Исследование выполнено при поддержке Программы стратегического академического лидерства Южного федерального университета ("Приоритет 2030").

Литература:

[1] D. Gorbunov, M. Nenasheva, G. Shashkin, V. Shapovalov, P. Shvets, E. Naranov, A. Maximov, A. Guda, A. Soldatov // Transferring hydroformylation reaction into high-pressure gas-liquid microfluidic systems: key achievements and perspectives, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 2024, doi.org/10.1016/j.jiec.2024.02.029

[2] V. Shapovalov, S. Chapek, A. Tereshchenko, A. Bulgakov, A. Bagliy, V. Volkov, P. Konarev, M. Soldatov, S. Soldatov, A. Guda, A. Soldatov // 3D-printed microfluidic system for the in situ diagnostics and screening of nanoparticles synthesis parameters, Micro and Nano Engineering 20, 100224 (2023)

КЛ-4

Искусство в химии: необычные полиядерные силсесквиоксановые комплексы переходных металлов как потенциальные катализаторы важных химических реакций

Хрусталев В.Н.
Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы, Москва, Россия
khrustalev-vn@rudn.ru

Развитие современных наукоемких технологий и, прежде всего, нанотехнологий опирается на изучение классов соединений, способных к формированию молекулярных конструкций различного состава и разнообразной структурной архитектуры. Именно в таких соединениях потенциально заложены возможности реализации разнообразных физических эффектов, прежде всего, ориентированных на создание материалов для различных областей информационных технологий, а также на применение в различных каталитических процессах. Перечисленным условиям полностью соответствует класс элементоорганических соединений – металлорганосилсесквиоксаны.

В докладе будут представлены интересные результаты в химии силсесквиоксановых комплексов переходных металлов, полученные нами недавно в следующих направлениях:

- разработка методов формирования металлосилсесквиоксанового каркаса, что привело к обнаружению новых структурных типов клеточноподобных комплексов переходных металлов (Рис. 1 [1]);
- развитие обобщенных представлений, описывающих формирование структуры металлорганосилсесквиоксанов, и возможностей управления этим процессом;
- применение металлорганосилсесквиоксановых комплексов переходных металлов в качестве каталитических систем для органического синтеза.

Важно отметить, что полиядерные силсесквиоксановые комплексы переходных металлов – эстетически исключительно привлекательны (Рис. 2 [2]): калейдоскопическое разнообразие каркасных структур и их перестроений дополняется красочным разнообразием самих соединений, окрашенных в яркие цвета соответствующих катионов металлов. Синтез таких соединений, изучение их структуры, а также знакомство с опубликованными результатами весьма увлекательны.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 25-73-20040.

Литература:

[1] A.N.Bilyachenko, V.N.Khrustalev, Zhibin Huang, P.V.Dorovatovskii, E.S.Shubina, N.N.Lobanov, Zhi Wang, K.Ragimov, N.R.Conceição, A.G.Mahmoud, A.J.L.Pombeiro, “Combination of phenylsilsesquioxane and acetate ligands as an approach to a record high nuclear $Cu_{13}Na_2$-cage. Synthesis, unique structure, and catalytic activity”, *Chem. Eur. J.*, **2025**, 31, e202403604.
[2] A.N.Bilyachenko, V.N.Khrustalev, P.V.Dorovatovskii, L.S.Shul’pina, N.S.Ikonnikov, E.S.Shubina, N.N.Lobanov, V.A.Aliyeva, A.V.M.Nunes, K.T.Mahmudov, Yu.N.Kozlov, A.J.L.Pombeiro, “Fe^{III}-based phenylsilsesquioxane/acetylacetonate complexes: synthesis, cage-like structure, and high catalytic activity”, *Inorg. Chem.*, **2024**, 63, 1909-1918.

КЛ-4

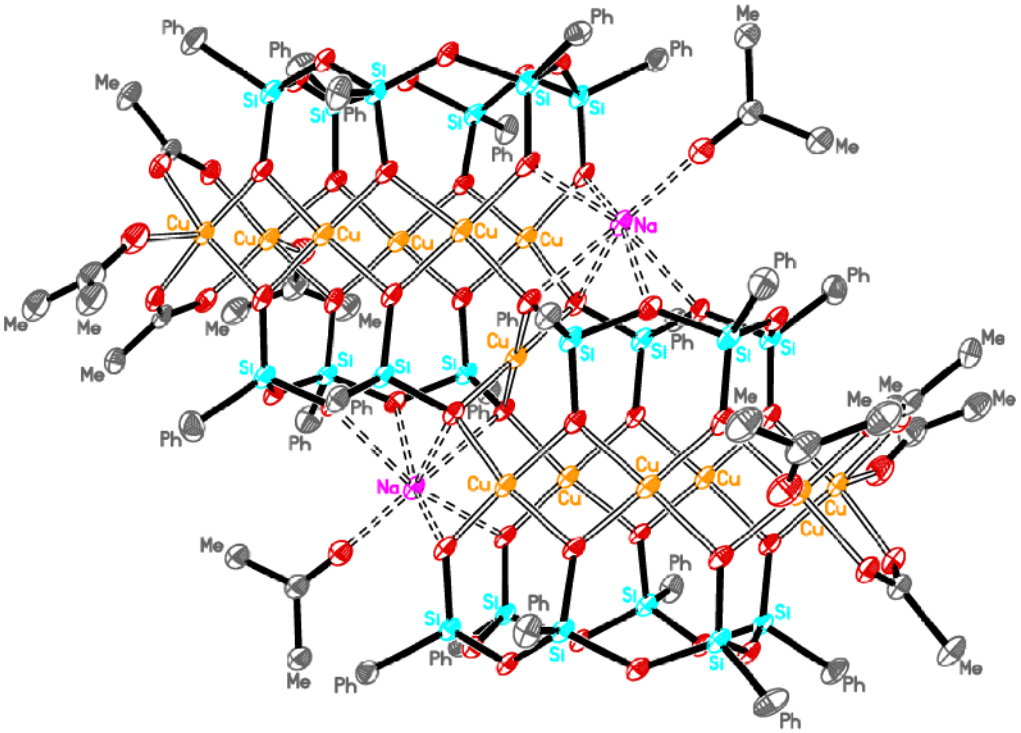


Рис. 1. Пятнадцатиядерный фенилсилсесквиоксановый комплекс меди(II): ***[(Ph$_6$Si$_6$O$_{12}$)$_2$(Ph$_4$Si$_4$O$_9$)$_2$Cu$_{13}$Na$_2$(MeCOO)$_4$(acetone)$_4$].***

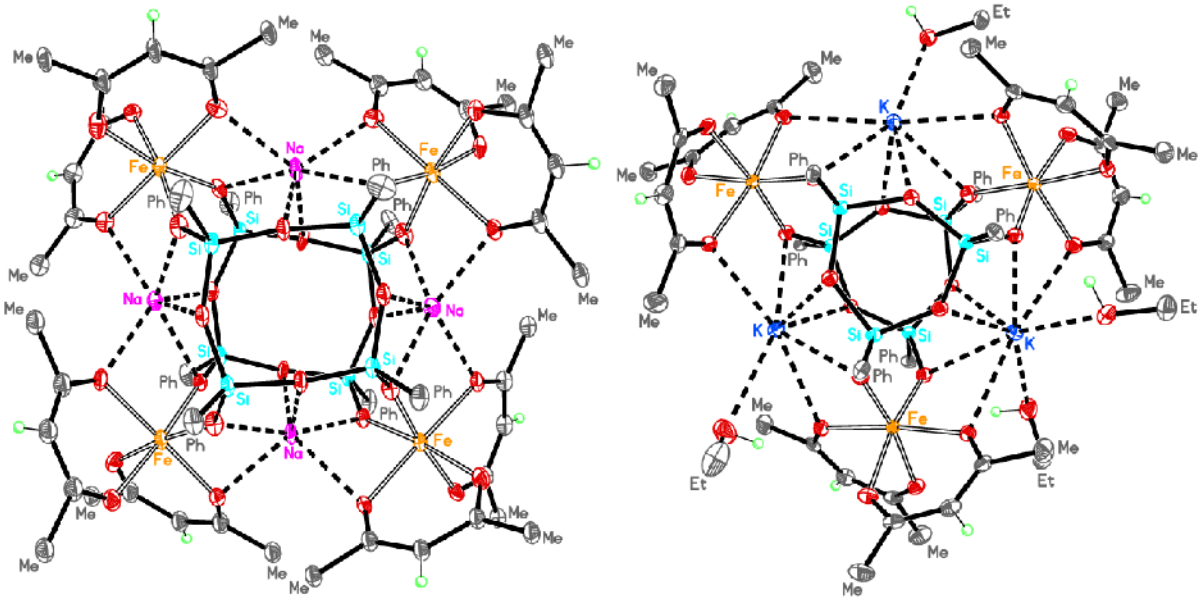


Рис. 2. Фенилсилсесквиоксаноацетилацетонатные комплексы железа(III): ***(Ph$_4$Si$_4$O$_8$)$_2$Fe$_4$Na$_4$(acac)$_8$*** *(слева) и* ***(Ph$_3$Si$_3$O$_6$)$_2$Fe$_3$K$_3$(acac)$_6$(EtOH)$_4$*** *(справа).*

КЛ-5

Добавки к катализаторам крекинга для снижения выбросов токсичных газов

Потапенко О.В., Бобкова Т.В., Доронин В.П., Кобзарь Е.О., Дмитриев К.И.
Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН, Омск, Россия
potap@ihcp.ru

В структуре современного нефтеперерабатывающего завода каталитический крекинг обеспечивает производство высокооктанового компонента товарного бензина, легких непредельных углеводородов, компонентов дизельных топлив. Доля бензина каталитического крекинга достигает 50 % от общего объема. В тоже время установки каталитического крекинга являются основным источником токсичных газов – монооксида углерода, оксидов азота (NO, NO_2 – NO_x) и серы (SO_2, SO_3 – SO_x) [1]. Сырьём каталитического крекинга как правило выступают тяжелые фракции – вакуумный газойль. В мировой практике наблюдается устойчивая тенденция к утяжелению сырья. Вовлечение в сырьё тяжелых фракций нефти без дополнительного гидрооблагораживания приводит к существенному увеличению содержанию гетероатомных (S, N, O, металлы) соединений. В процессе непрерывной окислительной регенерации катализатора это приводит к резкому возрастанию выбросов оксидов серы и азота. Это обуславливает необходимость принятия мер по минимизации выбросов токсичных газов с газами регенерации катализаторов крекинга.

В настоящее время на практике используются два подхода: каталитический и некаталитический. Некаталитические методы подразумевают очистку газовых выбросов за пределами регенератора или применение дополнительных компонентов, вводимых в сырьё крекинга, которые предотвращают образование токсичных газов [2]. Каталитический метод подразумевает использование специальных добавок в регенератор к основному катализатору крекинга для ускорения реакций: 1) окисления CO до углекислого газа, 2) окисления SO_2 до оксида серы (VI), его адсорбции и последующим превращением соединений серы в H_2S в реакторе, а также 3) восстановления NO_x до молекулярного азота. Это наиболее экономически целесообразный метод (он не требует дополнительных капиталовложений, например, строительства установки газоочистки).

Каталитические добавки вводятся в систему в количестве не более 10% от базового катализатора, что не оказывает существенного влияния на направления превращений углеводородов, но позволяет существенно снизить содержание токсичных газов: CO – до 95%, SO_x – до 70%, NO_x – до 70%.

Наиболее распространенными добавками для снижения концентрации CO являются добавки на основе платины, демонстрирующие эффективность удаления токсичного газа около 99 %. В качестве альтернативы выступают добавки на основе палладия или

оксидов металлов редкоземельных элементов. Особого внимания заслуживает отечественная добавка на основе оксида марганца.

Добавки для снижения содержания оксидов серы в газах регенерации обладают двумя ключевыми функциями: одна функция добавки обеспечивает окисление оксида серы IV до оксида серы VI, а вторая адсорбцию SO_3 в виде сульфата. Для выполнения адсорбционной функции добавки содержат такие компоненты как смешанные магний-алюминиевые оксиды с высоким соотношением Mg к Al, предшественниками которых являются гидротальциты. В качестве катализатора окислителя оксида серы как правило выступает оксид церия. Одной из стадий каталитического цикла переноса оксидов серы из регенератора установки каталитического крекинга в реактор (в виде сероводорода) является стадия восстановления образованных при окислительной регенерации сульфатов в условиях восстановительной среды реактора (в присутствии углеводородов). Данная стадия в большей степени формирует стабильные свойства добавки, поскольку определяет полноту разрушения сульфатов и восстановление исходной адсорбционной емкости по отношению к оксидам серы. В качестве восстановительного компонента может быть использован оксид ванадия. Такие добавки позволяют снижать содержание оксидов серы в газах регенерации с эффективностью более 95%.

В качестве добавок для снижения содержания оксидов азота в газах регенерации катализатора крекинга в литературе описаны системы на основе смешанных Cu,Ce,Al-оксидов и системы на основе цеолита ZSM-5, модифицированного металлами, например, Cu, Mn, Ce, Fe. Такие добавки позволяют удалять оксиды азота с эффективностью более 50%.

Перспективными добавками являются каталитические системы для совместного удаления оксидов серы и азота при регенерации катализатора крекинга, а также совместного удаления оксидов CO, SO_x и NO_x.

Благодарности: Сотрудникам ЦНХТ ИК СО РАН А.С. Юртаевой, В.А. Ковезе, Т.П. Сорокиной, Г.Г. Савельевой, О.В. Горбуновой, И.В. Муромцеву, Д.Н. Огурцовой. Исследования проведены с использованием оборудования ЦКП «Национальный центр исследования катализаторов» Института катализа СО РАН.
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] Letzsch W. Fluid Catalytic Cracking (FCC) in petroleum refining // Handbook of Petroleum Processing. 2015. Т. 1. С. 261–316. https://doi.org/10.1007/978-3-319-14529-7_2.
[2] Ткачев С.М. Технология переработки нефти и газа. Процессы глубокой переработки нефти и нефтяных фракций // М.: УО «ПГУ». 2006. 345 с.

КЛ-6

Комплексы s- и f-элементов в активации связей C=C и C-H

Селихов А.Н.[1], Богачёв М.А.[1], Кошелев И.В.[1], Трифонов А.А.[1,2]
1 – Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия
2 – *Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия*
trif@iomc.ras.ru

В докладе сообщается о развитии новых подходов к активации кратных связей C-C, sp^3- и sp^2-C-H, основанных на применении соединений s- и f-элементов. Разработаны эффективные и селективные катализаторы межмолекулярных реакций гидросилилирования/деароматизации азотсодержащих гетероциклов пиридинового ряда, стереоселективной миграции двойной связи C=C в α-олефинах и аллилбензолах, гидрофосфинирования, гидроаминирования олефинов и ацетиленов, а также дегидросочетания гидросиланов с аренами, аминами и фосфинами.

Гетеробиметаллические бензгидрильные комплексы $\{[(p\text{-}tBuC_6H_4)_2CH]_3M\}K$ (M = Yb(II), Ca(II)) продемонстрировали беспрецедентную каталитическую активность и 100% региоселективность в межмолекулярном гидроаминировании олефинов, что позволяет вовлекать в реакцию широкий спектр субстратов, включая этилен (1 атм), субстраты с интернальными связями C=C, а также различные первичные и вторичные амины. Впервые проведено каскадное гидроаминирование/гидроаминоалкилирование стирола NH_3, приводящее к образованию N,N-дифенетил-1,4-дифенилбутан-2-амина. Обнаружен синергический эффект ионов двух металлов, вызывающий согласованную активацию каждого из субстратов на разных металлических центрах. Те же соединения оказались эффективными катализаторами миграции терминальный двойной связи аллилбензолов и α-олефинов, позволяющими при комнатной T проводить реакцию с высокими скоростями и количественными конверсиями, достигая высокой *E*-стереоселективности (90-98 %).

Разработан простой и доступный катализатор постадийного алкилирования PH_3 стиролом, позволяющий селективно и с хорошим выходом синтезировать первичные, вторичные или третичные органофосфины. Постадийное алкилирование PH_3 различными замещенными стиролами может быть эффективно применено в качестве подхода к несимметричным вторичным и третичным фосфинам.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 23-73-10148.

КЛ-7

Пероксильные, N-оксильные, алкильные и сульфонильные радикалы в реакциях окислительного сочетания

Терентьев А.О.
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук,
Москва, Россия
terentev@ioc.ac.ru

Реакции окислительного сочетания представляют собой обширную область развития современной методологии органического синтеза. Как правило, в качестве уходящей группы в этих процессах выступает водород, что позволяет минимизировать количество синтетических стадий и возможных отходов на пути к целевым структурам. Фундаментальная проблема реализации окислительного сочетания заключается в обеспечении селективности — необходим тонкий подбор окислительной системы с учетом реакционной способности реагентов для сочетания. Зачастую, ключевыми интермедиатами этих процессов являются свободные радикалы, способные вступать в реакции радикального замещения или присоединения. Развитие органической фотохимии и электрохимии в последние годы существенно расширило арсенал методов, позволяющих управляемо генерировать в мягких условиях различные органические свободные радикалы, что дополнительно поспособствовало развитию области радикального окислительного сочетания.

Пероксильные, N-оксильные и сульфонильные радикалы, несмотря на большое различие в составе, структуре и реакционной способности, объединяет делокализация электрона между соседними гетероатомами. Обнаружено, что данные стабилизированные радикалы могут быть сгенерированы окислением доступных предшественников (гидропероксиды, N-гидроксисоединения, сульфинаты, сульфонилгидразиды) в мягких условиях, в том числе путем анодного окисления или с использованием фоторедокс-катализа при облучении видимым светом, и вступать в избирательные процессы CH-функционализации и присоединения к ненасыщенным соединениям с образованием связей C-C, C-Гетероатом и Гетероатом-Гетероатом.

Благодарности: Работа ведется при финансовой поддержке РНФ, проект № 24-13-00310.

КЛ-8

Наноархитектоника алюмосиликатных материалов как основа стратегии создания катализаторов

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

В последнее время достаточно стремительно развивается направление наноархитектоники, как способа направленного дизайна материалов для широкого круга применений (биомедицина, биология, сенсоры, катализаторы) [1]. В последнее время наблюдается тенденция по вовлечению алюмосиликатов естественного происхождения в создание композитных материалов на их основе. К таким материалам относится галлуазит, который представляет собой природные многослойные алюмосиликатные нанотрубки с внутренним диаметром 10-20 нм и длиной 0,5-1,5 мкм, состоящие из слоев оксидов алюминия и кремния, разделенных молекулами воды [2]. Уникальное строение (внешняя и внутренняя поверхности образованы соответственно из тетраэдров диоксида кремния и оксида алюминия) открывает широкие возможности для их направленной модификации, а также позволяет вводить наночастицы металлов непосредственно во внутреннюю полость нанотрубок. Отдельно надо отметить, что композитные материалы на основе природных и синтетических алюмосиликатов сочетают в себе их свойства, а применение в качестве компонентов катализаторов целесообразно с экономической точки зрения (галлуазит на порядок дешевле своих синтетических аналогов).

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

Предложена стратегия модификации алюмосиликатных нанотрубок галлуазита для направленного синтеза наночастиц металлов (Ru, Pt, Ni, Mo, Pd) во внутренней полости или на внешней поверхности [2]. Предложены способы увеличения удельной площади поверхности галлуазита за счет создания композитных материалов (MCM-41/галлуазит), в которых алюмосиликатные нанотрубки выступают в качестве армирующего вещества, а на их внешней поверхности сформирована фаза упорядоченного мезопористого оксида кремния. Такие системы изучены в гидроочистке средне-дистиллятных фракций (Т=340 °С, P_{H_2}=4,0 МПа, ОСПС=1,0-3,0 $ч^{-1}$, КЦ=400 нл/л). Установлено, что полученный CoMoS/MCM-41/галлуазит+Al_2O_3 катализатор позволяет снизить содержание серы в гидрогенизате до ультранизких заначений и уменьшить содержание полициклических ароматических углеводородов до 0,7 %мас. При этом показано, что нанотрубки

галлуазита выполняют роль транспортных пор, за счет чего облегчается диффузия «громоздких» молекул к активным центрам катализатора [3].

Предложена концепция нанореакторов на основе гидрофобизированных и деалюминированных нанотрубок, в которых частицы рутения интеркалированы во внутреннюю полость галлуазита. Впервые изучено деалюминирование галлуазита для улучшения его текстурных свойств (в два раза больше удельная площадь поверхности и диаметр пор) и кислотности. Показано, что при деалюминировании нанотрубок создаются дефекты в структуре галлуазита, приводящие к образованию новых связей Si-O-Al и, как следствие, увеличению числа кислотных центров Бренстеда и Льюиса в 2 и 3 раза соответственно. Установлено, что такие системы активны (количественная конверсия субстрата со 100% селективностью по нафтеновому продукту) в гидрировании ароматических соединений (бензол, толуол, этилбензол) в «мягких условиях» (T=80 °C, P_{H_2}=3,0 МПа, мольное соотношение субстрат/металл=2000) в двухфазной системе, содержащей воду, а также в гидродеоксигенации модельного компонента термодеструкции лигнина – гваякола [4].

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

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ проект № 24-79-10084 (исследования катализаторов в гидроочистке, гидроизомеризации) и за счет средств Государственного задания FSZE-2025-0002 в части исследования катализаторов гидроизомеризации ксилолов и гидродеоксигенации. Автор выражает благодарность всем членам коллектива, участвовавших в проведении исследований.

Литература:

[1] Chen G., Sciortino F., Ariga K. // Advanced Materials Interfaces. 2021. V. 8, № 2001395.
[2] Glotov A., Vutolkina A., Pimerzin A., Vinokurov V., Lvov Yu. // Chemical Society Reviews. 2021. V. 50, P. 9240-9277.
[3] Vinogradov N., Pimerzin Al., Vutolkina A., Glotov A. // Materials Today Chemistry. 2024. V. 36, № 101941.
[4] Zasypalov G., Vutolkina A., Klimovsky V., Abramov E., Vinokurov V., Glotov A. // Applied Catalysis B: Environmental. 2024. V.342, № 123425.
[5] Demikhova N., Rubtsova M., Kireev G., Cherednichenko K., Vinokurov V., Glotov A. // Chemical Engineering Journal. 2023. V. 453, P. 139581.Петров А.В., Кузнецов И.И. // Катализ в промышленности. 2019. Т.16. С. 22-23.

КЛ-9

Фото(электро)каталитически активные материалы на основе оксидов переходных металлов: электрохимический синтез и приложения

Смирнова Н.В.
Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, Новочеркасск, Россия
smirnova_nv@mail.ru

Полупроводниковые оксиды переходных металлов (ОПМ) являются наиболее перспективными кандидатами для разнообразных фото- и фотоэлектрокаталитических применений вследствие их способности создавать фотогенерированные электронно-дырочные пары при освещении светом достаточной энергии, химической стабильности и доступности. В общем случае фото(электро)активность полупроводниковых оксидных материалов определяется размером, структурой, морфологий и дефектностью наночастиц. Для фото- и фотоэлектрокатализаторов важно определить оптимальные структурные характеристики с учетом конкурирующего влияния удельной поверхности и рекомбинации носителей заряда и, таким образом можно повысить каталитические характеристики материалов за счет точной настройки их физических и химических свойств.

Существуют различные методы получения материалов на основе ОПМ, такие как плазменное, химическое осаждение, сольво/гидротермальный и т. д., однако они сложны и предполагают использование токсичных и дорогих реагентов. По сравнению с традиционными методами химического синтеза электрохимический синтез является более экологически безопасным, простым и масштабируемым методом производства высокоэффективных катализаторов. Используя импульсный переменный ток (ПИТ), можно получить наноструктуры с уникальным фазовым составом и заданными свойствами, оптимизированными для фото(электро)каталитических приложений.

Электрохимически синтезированные ОПМ, содержащие Zn, Ti, W и In проявляют хорошие фото(электро)каталитические свойства благодаря их достаточно большой площади поверхности, высокой подвижности электронов, ускоренному переносу электронов и более высокой квантовой эффективности [1-6]. С другой стороны, ОПМ и их композиты эффективны в качестве материалов для неферментативных электрохимических сенсоров [7, 8].

Таким образом, электросинтез с использованием импульсного переменного тока имеет большие перспективы для разработки одно- и смешанно-фазных оксидных катализаторов для многофункциональных фото(электро)химических применений.

Литература:

[1] Ulyankina A., Leontyev I., Avramenko M., et al. // Mater Sci Semicond Process. 2018. V. 76, P. 7–13.
[2] Ulyankina A., Molodtsova T., Gorshenkov M., et al. // Journal of Water Process Engineering. 2021. V. 40. P. 101809.
[3] Molodtsova T., Gorshenkov M., Kolesnikov E., et al. // Ceram Int. 2023. V. 49. P.10986–10992.
[4] Ulyankina A., Avramenko M., Kusnetsov D., et al. // ChemistrySelect. 2019. V. 4. P. 2001–2007.
[5] Ulyankina A., Mitchenko S., Smirnova N. // Processes. 2020. V. 8. P. 647.
[6] Tsarenko A., Gorshenkov M., Yatsenko A., et al. // ChemEngineering. 2022. V. 6.
[7] Molodtsova T., Gorshenkov M., Saliev A., et al. // Electrochim Acta. 2021. V. 370. P.137723.
[8] Molodtsova T., Gorshenkov M., Kubrin S., et al. // J Taiwan Inst Chem Eng. 2022. V. 140. P. 104569.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

Секция 1. Физико-химические основы катализа
УД-1-1 ÷ УД-1-40

Секция 2. Технологии производства катализаторов
УД-2-1 ÷ УД-2-24

Секция 3. Промышленные катализаторы и каталитические процессы
УД-3-1 ÷ УД-3-39

Секция 4. Перспективные катализаторы и каталитические процессы
УД-4-1 ÷ УД-4-52

Молодежная школа по катализу
МШ-1 ÷ МШ-37

Круглый стол «Применение синхротронного излучения в каталитических исследованиях»

Круглый стол «Расширение потенциала палладия для развития новых каталитических технологий»

УД-1-1

Влияние растворенного углерода на активацию метана на палладии

Каичев В.В.[1], Винокуров З.С.[1], Сараев А.А.[1], Лалетина С.С.[1,2], Юданов И.В.[1,3]
1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
2 – Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия
3 – Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия
vvk@catalysis.ru

Растворение углерода в приповерхностных слоя палладия и образование поверхностной фазы PdC_x неоднократно наблюдалось в ходе различных каталитических реакций. Это происходит в результате разложения реагентов с образованием атомов углерода, которые легко диффундируют в приповерхностные слои палладия занимая октаэдрические полости гцк решетки металла. Показано, что в случае селективного гидрирования алкинов в алкены растворенный углерод ингибирует выход на поверхность растворенного водорода, который является реакционноспособным, но неселективным в гидрировании, т.е. положительно влияет на эффективность катализатора [1]. В реакциях окисления углеводородов на палладии фаза PdC_x также может образовываться, однако вопрос о влиянии этого процесса на каталитические свойства до сих пор остается дискуссионным. Более того, в литературе приводятся достаточно противоречивые данные. Так, Габаш с соавторами [2], предположил, что растворение углерода приводит к изменению распределения продуктов – поверхностная фаза PdC_x преимущественно катализирует окисление этилена в CO, а не в CO_2. В то же время Матвеев с соавторами [3] также наблюдал образование PdC_x при окислении пропилена на Pd(551), при этом поверхностный углерод препятствовал адсорбции реагентов и уменьшал скорость окисления, однако наличие углерода в приповерхностных слоях палладия не оказывало влияния на селективность. Еще большую путаницу вызвали публикации Бычкова с соавторами [4,5], в которых на основе результатов исследования автоколебаний при окислении метана на палладиевых катализаторах были сделаны выводы о том, что осаждение и последующее удаление углерода играет решающую роль в колебательном механизме, и что карбонизированный металлический палладий отвечает за максимальную активность в этой реакции.

В данной работе, для понимания влияния подповерхностного/растворенного углерода на активность палладия в окислении углеводородов, были проведены совместные экспериментальные и теоретические исследования. Методами рентгеновской дифракции и масс-спектрометрии в режиме *in situ* исследовали образование карбида палладия в условиях реакции, его реакционную способность по отношению к кислороду, а также влияние растворенного углерода на активность в окисления метана на палладии. Влияние приповерхностного углерода на активацию

метана на палладии также было исследовано теоретически с использованием расчетов в рамках теории функционала плотности.

Установлено, что причиной возникновения автоколебаний является периодическое окисление и восстановление палладия. В тоже время было показано, что при окислении метана в ходе автоколебаний действительно в моменты высокой активности наблюдается образование карбида палладия – фазы PdC_x. Однако, результаты проведенных нами квантово-химических расчетов свидетельствуют о том, что растворение углерода приводит к небольшому росту активационных барьеров отдельных стадий разложении метана. А так как активация метана является лимитирующей стадией в реакции окислении метана, то, следовательно, растворение углерода и образование карбида палладия не может приводит к увеличению скорости окисления метана на металлическом палладии. В данном случае образование фазы PdC_x является лишь следствием высокой активности металлического палладия – при окислении метана происходит накопление на поверхности палладия атомов углерода (продуктов разложения метана), которые легко растворяются в приповерхностных слоях палладия. Этот процесс оказывает незначительное влияние на активность палладия. Фактически палладий выступает аккумулятором промежуточных продуктов – атомов углерода, которые сначала диффундируют в объем палладия, а затем, когда концентрация углерода на поверхности становится малой, выходят на поверхность и окисляются до CO и CO_2.

Полученные результаты подтверждают необходимость совместного использования теоретических и экспериментальных методов исследования при изучении каталитических реакций. Такой подход обеспечивает более глубокое понимание сложных физико-химических процессов, протекающих на поверхности катализаторов.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерство науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-032).

Литература:

[1] Teschner D., Borsodi J., Wootsch A., Revay Z., Hävecker M., Knop-Gericke A., Jackson S.D., Schlögl R. // Science. 2008. V. 320. P. 86–89.
[2] Gabasch H., Kleimenov E., Teschner D., Zafeiratos S., Hävecker M., Knop-Gericke A., Schlögl R., Zemlyanov D., Aszalos-Kiss B., Hayek K., Klötzer B. // J. Catal. 2006. V. 242. P. 340–348.
[3] Matveev A.V., Kaichev V.V., Saraev A.A., Gorodetskii V.V., Knop-Gericke A., Bukhtiyarov V.I., Nieuwenhuys B.E. // Catal. Today. 2015. V. 244. P. 29–35.
[4] Bychkov V.Yu.; Tyulenin Yu.P., Slinko M.M., Shashkin D.P., Korchak V.N. // J. Catal. 2009. V. 267. P. 181–187.
[5] Bychkov V.Yu., Tulenin Yu.P., Slinko M.M., Khudorozhkov A.K., Bukhtiyarov V.I., Sokolov S., Korchak V.N. // Catal. Commun. 2016. V. 77. P. 103–107.

УД-1-2

Адсорбция на наночастицах металлов, нанесенных на графит

Гришин М.В., Гатин А.К., Дохликова Н.В., Игнатьева П.К., Озерин С.А., Руденко Е.И., Сарвадий С.Ю., Тастайбек Д., Харитонов В.А.
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия
mvgrishin68@yandex.ru

Каталитические системы на основе нанесенных наночастиц (нанокатализаторы), как правило, превосходят традиционные катализаторы как по своей активности, так и по селективности. Физико-химические свойства нанокатализаторов определяются рядом факторов, таких как геометрической размер, форма и элементный состав наночастиц, среднее расстояние между ними и природой подложки (носителя). Однако, несмотря на многолетние исследования, роль каждого из этих факторов все еще остается не выясненной до конца, что затрудняет создание новых катализаторов с управляемыми свойствами. Применение в исследованиях нанокатализаторов сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии в сочетании с методами Оже-спектроскопии, энергодисперсионного анализа, сканирующей электронной микроскопии позволяет устанавливать физико-химические свойства единичных частиц и их роль в составе сложной каталитической системы.

Первой стадией гетерогенной каталитической реакции является адсорбция газообразных реагентов на поверхности катализатора. Задача нашей работы состояла в выявлении особенностей строения и адсорбционных свойств единичных наночастиц металлов (золота, никеля, платины, палладия), нанесенных на поверхность высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ).

Эксперименты выполнены в условиях сверхвысокого вакуума. Наночастицы нанесены на поверхность ВОПГ методом пропитки. Измерения в сканирующем туннельном микроскопе показали, что большинство наночастиц имело форму близкую к сферической с латеральным диаметром 4-8 нм при высоте до 3 нм, хотя встречались и более крупные частицы, а также плоские частицы. При среднем заполнении поверхности 5-15% наночастицы, как правило, образуют скопления вблизи краев террас ВОПГ и других дефектов поверхности подложки. Наночастицы золота, платины и палладия свободны от примесей, поверхность наночастиц никеля окислена.

На следующем этапе установлены адсорбционные свойства наночастиц по отношению к ряду тестовых газов – молекулярным водороду и кислороду, закиси азота, монооксиду углерода. На рисунке 1 представлены топографические изображения (верхний ряд) и результаты спектроскопических измерений в СТМ (нижний ряд), полученные после экспозиции в некоторых тестовых газах при T = 300 K, выдержка – 50-100 Ленгмюр (1 Ленгмюр = $1 \cdot 10^{-6}$ торр · сек). На топографическом изображении крестиками указаны точки, в которых измерены спектроскопические кривые,

представленные ниже. Из этого рисунка видно, что спектроскопические кривые в центре и на периферии наночастиц существенно различаются по форме. Это различие связано с различным электронным строением этих областей наночастиц, обусловленным вариациями локального химического состава поверхности. Так, адсорбция водорода происходит на периферии наночастиц золота. Однако окисление наночастиц платины кислородом начинается с центральной области частицы, также как и восстановление водородом окисленной поверхности платины. Также обнаружено, что окисление наночастиц палладия начинается с периферии частицы при T = 500 K. Таким образом, нами установлено, что взаимодействие тестовых газов с поверхностью наночастиц вблизи интерфейса металл-подложка может протекать иначе, чем в области, наиболее удаленной от интерфейса частица-подложка – вершине.

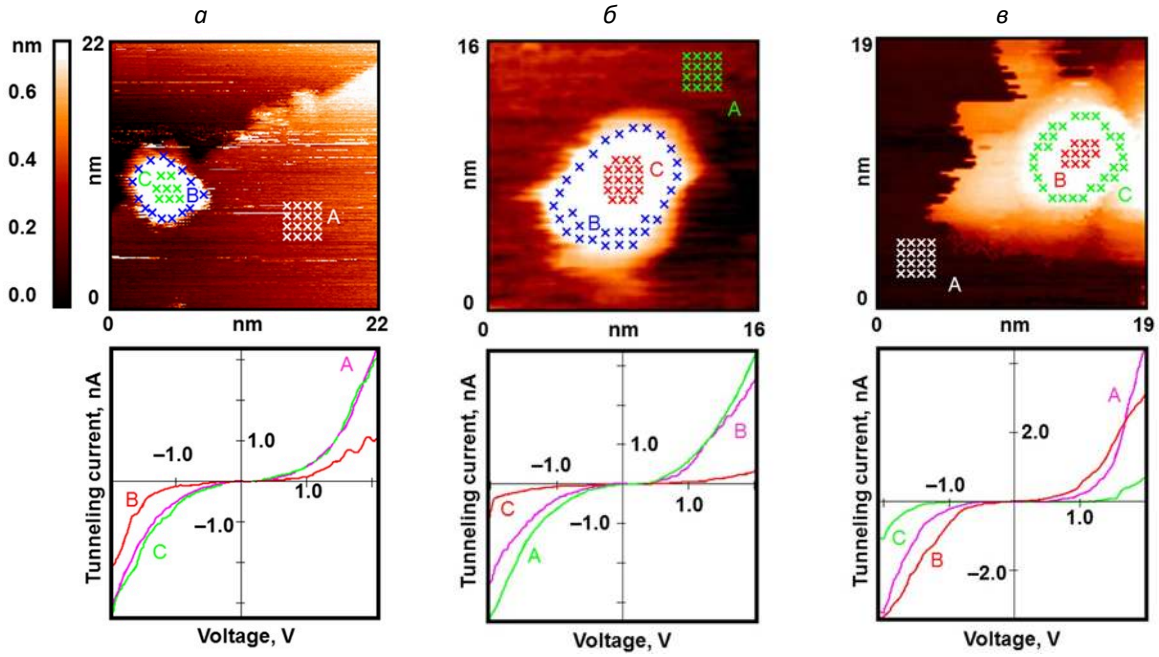


Рис. 1. Результаты взаимодействия тестовых газов с наночастицами: а – золота и H_2, б – никеля и O_2, в – окисленной платины и H_2.

Анализ экспериментальных результатов показал, что основными факторами, влияющими на адсорбционные свойства наночастиц золота, никеля, платины, палладия, являются заряжение частиц, а также изменение атомной их структуры благодаря взаимодействию с подложкой. В совокупности эти факторы влияют на электронное строение различных участков поверхности наночастиц и, следовательно, на их адсорбционные свойства. Таким образом, наиболее примечательным свойством изученных нами наночастиц, нанесенных на поверхность ВОПГ, является неоднородность адсорбционных свойств их поверхности по отношению к ряду тестовых газов.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 21-73-20010).

УД-1-3

Эффекты адсорбционно-индуцированной сегрегации как инструмент управления составом поверхности биметаллических PdIn катализаторов

Панафидин М.А.[1], Бухтияров А.В.[1], Просвирин И.П.[2], Четырин И.А.[1], Смирнова Н.С.[3], Марков П.В.[3], Баева Г.Н.[3], Машковский И.С.[3], Брагина Г.О.[3], Rameshan C.[4], Герасимов Е.Ю.[2], Зубавичус Я.В.[1], Бухтияров В.И.[2], Стахеев А.Ю.[3]

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

2 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

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

4 – Montanuniversität, Leoben, Austria

mpanafidin@catalysis.ru

В настоящее время биметаллические катализаторы привлекают внимание многих исследователей, в первую очередь, в области гетерогенного катализа. Это обусловлено тем, что такие каталитические системы зачастую проявляют более высокую каталитическую активность, селективность и стабильность по сравнению с монометаллическими аналогами. Известно, что введение второго металла в состав монометаллических катализаторов приводит к формированию активных центров со специфической геометрией и/или модификации их электронных свойств. Таким образом, изучение состава поверхности функционирующего катализатора является ключом к пониманию роли второго компонента в каталитическом процессе.

Химический состав и структура активных центров исходного катализатора могут значительно изменяться как под воздействием реакционной среды, так и при проведении предварительных постсинтетических обработок катализатора в различных газовых средах. Эффект, связанный с обогащением поверхности наночастиц одним из металлов при адсорбции или в условиях проведения каталитического процесса, называется адсорбционно-индуцированной сегрегацией, и может быть использован для целенаправленной «тонкой» настройки состава поверхности и, как следствие, оптимизации каталитических свойств в низкотемпературных реакциях [1, 2]. Следует отметить, что сегрегационные эффекты наблюдаются в основном для твердых растворов замещения (PdCu, PdAu и PdAg и др.), тогда как для катализаторов на основе интерметаллических соединений (PdGa, PdZn или PdIn) эти эффекты нехарактерны из-за их высокой термодинамической стабильности. Однако структуру поверхности и каталитические характеристики таких катализаторов можно изменять альтернативным способом, заключающимся в селективном окислении одного из компонентов интерметаллической наночастицы. Использование модельных систем, где частицы активного компонента наносятся на планарный носитель, например, на высокоориентированный пиролитический графит (ВОПГ), совместно с *in situ/operando* экспериментами, может существенно повысить достоверность полученных данных о структуре поверхности, электронных свойствах и химическом состоянии активного

компонента в зависимости от условий протекания реакции, а также условий предварительных обработок [3, 4].

В данной работе были исследованы два типа биметаллических Pd-In катализаторов: модельные Pd-In/ВОПГ и «реальные» Pd-In/Al_2O_3. Методом последовательного термического вакуумного напыления металлов были приготовлены модельные биметаллические Pd-In/ВОПГ катализаторы с заданным размером частиц и различным атомным соотношением металлов на поверхности. Формирование интерметаллических наночастиц Pd-In и их трансформация в результате окислительной обработки были исследованы методами РФЭС с использованием синхротронного излучения и сканирующей туннельной микроскопии. Показано, что обратимая трансформация $PdIn_{intermet} \leftrightarrow Pd^0 + InO_x$ может быть эффективно использована для целенаправленной настройки состава/структуры поверхности Pd-In наночастиц.

«Реальный» Pd-In/Al_2O_3 катализатор подвергался серии предварительных окислительно-восстановительных обработок с последующим изучением структуры поверхности PdIn наночастиц комбинацией методов *in situ* РФЭС и DRIFTS CO. Кроме того, в работе проведено исследование влияния окислительно-восстановительных обработок на каталитические характеристики Pd-In/Al_2O_3 катализатора в реакции жидкофазного гидрировании дифенилацетилена. Показано, что окислительная обработка катализатора приводит к селективному «выщелачиванию» индиевого компонента из PdIn интерметаллида, что, в конечном итоге, приводит к модификации структуры активных центров катализатора, демонстрирующего высокую активность в реакции гидрирования, но низкую селективность по стильбену. Было установлено, что наблюдаемые в результате окислительно-восстановительной обработки трансформации полностью обратимы и воспроизводимы. Таким образом, данный эффект можно целенаправленно использовать для достижения оптимальных значений активности и селективности катализатора в реакциях гидрирования алкинов.

Благодарности: Работа была выполнена в рамках Государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации для ЦКП "СКИФ" ИК СО РАН (FWUR-2024-0042).

Литература:

[1] Mashkovsky I.S., Smirnova N.S., Markov P.V., Baeva G.N., Bragina G.O., Bukhtiyarov A.V., Prosvirin I.P., Stakheev A.Yu. // Mendeleev Commun. 2018. V. 28. P. 603-605.
[2] Markov P.V., Bukhtiyarov A.V., Mashkovsky I.S., Smirnova N.S., Prosvirin I.P., Vinokurov Z.S., Panafidin M.A., Baeva G.N., Zubavichus Y.V., Bukhtiyarov V.I., Stakheev A.Yu. // Kinet. Catal. 2019. V. 60. P. 842-850.
[3] Panafidin M.A., Bukhtiyarov A.V., Klyushin A.Yu., Prosvirin I.P., Chetyrin I.A., Bukhtiyarov V.I. // Kinet. Catal. 2018. V. 60. P. 832–841.
[4] Panafidin M.A., Bukhtiyarov A.V., Prosvirin I.P., Zubavichus Y.V., Bukhtiyarov V.I. // Surfaces and Interfaces. 2023. V. 41. P. 103255.

УД-1-4

Структурная настройка адсорбционных свойств биметаллических наночастиц

Чепкасов И.В., Квашнин А.Г.
Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия
I.Chepkasov@skoltech.ru

Наночастицы - это удивительные нанообъекты, которые активно изучаются и широко применяются в различных областях, таких как гетерогенный катализ и современные электродные материалы. Их локальная атомная структура и состав могут существенно влиять на свойства. Мы использовали современные первопринципные расчеты для изучения влияния структуры и состава наночастиц AuCu, AuPd, IrPd на электронные свойства, распределение заряда и энергии адсорбции CO и O. В данном исследовании были рассмотрены два типа наночастиц: наночастицы ядро-оболочка и частицы биметаллического сплава имеющие средний диаметр 2 нм (321 атом) и обладающие ГЦК, икосаэдрической и аморфной структурами. В ходе исследования были всесторонне изучены электронные и адсорбционные свойства предложенных наночастиц с точки зрения их способности адсорбировать CO и O, что открывает возможности для тонкой настройки их свойств путем модификации атомной структуры и состава. Регулировка соотношения ядра и оболочки позволяет точно настроить энергии адсорбции O и CO на поверхности наночастиц, особенно в ГЦК наночастицах. Это приводит к более узкому диапазону энергий адсорбции, особенно для адсорбции CO, чего нельзя достичь в биметаллических сплавах. Наше исследование показывает значимость этого подхода для тонкой настройки энергии адсорбции на поверхности наночастиц.

УД-1-5

Изучение эффекта адсорбционно-индуцированной сегрегации как инструмента контроля состава поверхности и каталитических свойств Pd-Ag/Al_2O_3 катализаторов

Четырин И.А.[1,2], Бухтияров А.В.[1,2], Седельников Н.С.[2], Панафидин М.А.[1,2], Просвирин И.П.[1], Смирнова Н.С.[3], Машковский И.С.[3], Стахеев А.Ю.[3], Зубавичус Я.В.[1,2], Бухтияров В.И.[1]

1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

2 – ЦКП СКИФ ИК СО РАН, Новосибирск, Россия

3 – Институт органической химии РАН, Москва, Россия

chia@catalysis.ru

В настоящее время биметаллические катализаторы привлекают широкое внимание научного сообщества, поскольку в ряде случаев они проявляют лучшие каталитические свойства, такие как активность, селективность и стабильность, по сравнению с их монометаллическими аналогами. Катализаторы на основе Pd-Ag являются перспективными для использования в ряде промышленно-важных реакциях, таких как селективное гидрирование алкинов [1], окисление метанола [2], селективное разложение муравьиной кислоты на CO_2 и H_2 [3] и другие. Добавление второго компонента в состав монометаллических катализаторов приводит к формированию на поверхности наночастиц новых активных центров со специфической геометрией и/или изменению их электронных свойств, что в свою очередь приводит к изменению каталитических свойств образцов.

Хорошо известно, что во многих случаях формирование активных центров катализатора может происходить непосредственно под воздействием реакционной среды или отдельных газов (CO, O_2, NO и др.), например изменение химического состояния элементов на поверхности, их перераспределение в частице в биметаллических системах, изменение электронных и структурных свойств и т.д. Одним примеров перераспределения металлов на поверхности наночастиц является адсорбционно-индуцированная сегрегация [4, 5].

Целью настоящей работы является изучение влияния эффекта адсорбционно-индуцированной сегрегации на Pd-Ag/Al_2O_3 катализаторах с различным содержанием Pd и Ag на состав поверхности и каталитические свойства в реакции селективного гидрирования ацитилена в этилен. Было изучено влияние температуры адсорбционно-индуцированной сегрегации на каталитические и структурные свойства Pd_1Ag_{10}/Al_2O_3 ([Pd] = 0.5%, Pd:Ag = 1:10). Изменения в составе и структуре поверхности Pd-Ag наночастиц, вызванные сегрегационной обработкой при различных температурах, исследовались также методами РФЭС и ИК-спектроскопии адсорбированного CO.

Как показали каталитические и спектральные измерения, увеличение температуры обработки от 50 до 250°C приводит к увеличению интенсивности полосы поглощения

линейно адсорбированного CO и соотношения Pd/Ag, что указывает на увеличение количества Pd центров на поверхности Pd_1Ag_{10} наночастиц. Одновременно наблюдается увеличение каталитической активности в реакции селективного гидрирования ацетилена в этилене (рост конверсии от 26% до 60% при $T_{реакт}$ = 70°C). Однако дальнейшее повышение температуры сегрегационной обработки до 300-350°C приводит как к уменьшению интенсивности полосы поглощения линейно адсорбированного CO и соотношения Pd/Ag на поверхности наночастиц, так и к снижению каталитической активности.

Также с помощью ИК-спектроскопии адсорбции CO и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии была изучена динамика сегрегации палладия под воздействием CO в зависимости от времени обработки для образца с низким содержанием серебра Pd_3Ag. Результаты ИК-CO спектроскопии для Pd_3Ag/Al_2O_3 при его длительной обработке в 0.5%CO/He показывают значительное увеличение интенсивности пика мостиковой формы CO, что свидетельствует об увеличении количества палладия на поверхности сплавных наночастиц. Данный результат также коррелирует с РФЭС данными, согласно которым при увеличении времени экспозиции происходит увеличение соотношения Pd/Ag, что указывает на обогащение поверхности наночастиц палладием.

С помощью метода РФЭС была показана возможность модификации поверхности Pd-Ag наночастиц не только с помощью CO, но и с помощью других газов, в частности метана.

Благодарности: Работа была выполнена в рамках Государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации для ЦКП "СКИФ" ИК СО РАН (FWUR-2024-0042).

Литература:

[1] Glyzdova D. V., Smirnova N.S., Shlyapin D.A., Tsyrul'nikov P.G. // Russ. J. Gen. Chem.2020. V. 90. P. 1120–1140.
[2] Panafidin M.A., Bukhtiyarov A. V., Klyushin A.Yu., Prosvirin I.P., Chetyrin I.A., Bukhtiyarov V.I. // Kinet. Catal. 2018. V.60. P. 832–841.
[3] Sneka-Płatek O., Kaźmierczak K., Jędrzejczyk M., Sautet P., Keller N., Michel C., Ruppert A.M. // Int. J. Hydrogen Energy. 2020. V.45. P.17339–17353.
[4] Yao Y., Goodman D. W. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. P. 3823.
[5] Smirnova N.S., Markov P.V., Baeva G.N., Rassolov A.V., Mashkovsky I.S., Bukhtiyarov A.V., Prosvirin I.P., Panafidin M.A., Zubavichus Y.V., Bukhtiyarov V.I., Stakheev A.Yu. // Mend. Comm. 2019. V. 29. P. 547-549.

УД-1-6

Малые экспериментальные библиотеки XAS-спектров и машинное обучение для исследования активных центров катализаторов в ходе реакции

Проценко Б.О.[1], Гуда С.А.[1,3], Какучи Ю.[2], Солдатов А.В.[1], Сафонова О.В.[4], Коперет К.К.[2], Гуда А.А.[1]

1 – Международный исследовательский институт интеллектуальных материалов Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

2 – Институт математики, механики и компьютерных наук им. И.И. Воровича Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

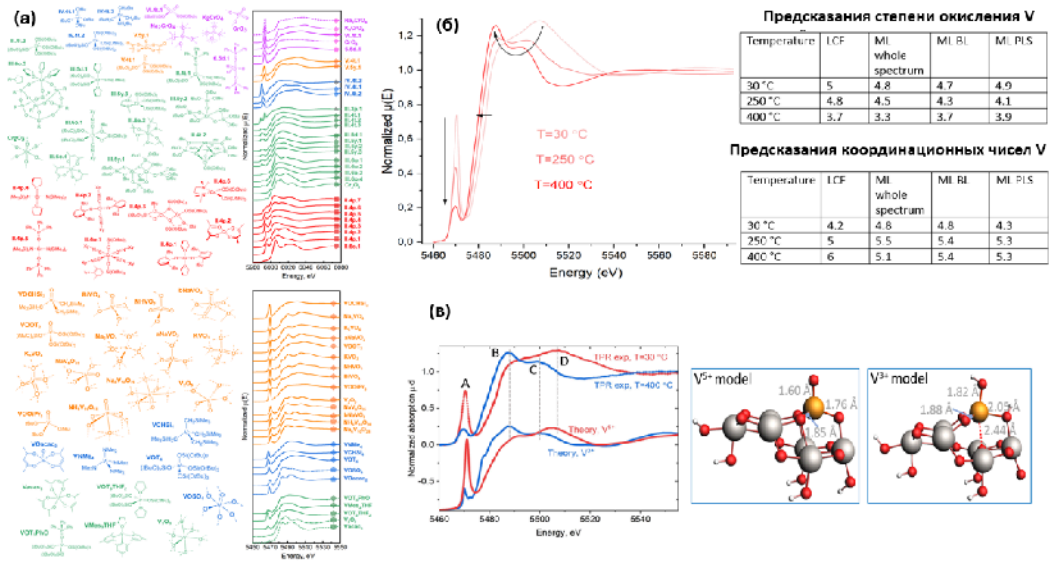
3 – Химический факультет ETH Zürich, Цюрих, CH-8093 Щвейцария

4 – Институт Поля Шеррера, 5232 Филлиген, Швейцария

laosian@mail.ru, bprocenko@sfedu.ru

Рентгеновская спектроскопия поглощения (XAS), являясь мощным методом исследования локальной атомной структуры и химического состояния активных центров катализаторов в режимах in situ и operando [1,2], тем не менее, для своей интерпретации требует решения сложной обратной задачи. Применение алгоритмов машинного обучения (ML) для обработки XAS-спектров, демонстрирующее большой потенциал в извлечении количественной информации о локальной атомной и электронной структуре металлических центров катализаторов [3], страдает от отсутствия библиотек спектров-эталонов и устоявшихся инструментов анализа данных. В данной методической работе мы представляем экспериментальную библиотеку исчерпывающе охарактеризованных кристаллических и молекулярных соединений Cr и V в различных локальных окружениях и электронных состояниях (Рис. 1а), а также новые подходы к применению интерпретируемого машинного обучения для расшифровки спектров XAS катализаторов в ходе реакции. На примере нанесённых катализаторов на основе ванадия (VOx/TiO2) в процессе окислительного дегидрирования этанола демонстрируется пошаговый практический подход, включающий компиляцию и изучение базы данных XAS спектров, снижение размерности и извлечение признаков данных, кросс-валидацию алгоритмов ML и окончательную расшифровку неизвестных спектров (Рис. 1б).

УД-1-6



Temperature	LCF	ML whole spectrum	ML BL	ML PLS
30 °C	5	4.8	4.7	4.9
250 °C	4.8	4.5	4.3	4.1
400 °C	3.7	3.3	3.7	3.9

Temperature	LCF	ML whole spectrum	ML BL	ML PLS
30 °C	4.2	4.8	4.8	4.3
250 °C	5	5.5	5.4	5.3
400 °C	6	5.1	5.4	5.3

Рис. 1. Элементы библиотеки экспериментальных XAS-спектров Cr и V (а), спектры ванадиевого катализатора, снятые в процессе термопрограммируемого восстановления с предсказаниями их структурных параметров несколькими ML методами (б) и рационализация и валидация ML-предсказаний DFT расчётами (TPSS/TZ2P) и сравнение теоретических спектров для предложенных структур с экспериментом (в).

Дополнительно обсуждаются специфика применения машинного обучения к малым выборкам данных, валидация и интерпретация предсказаний алгоритмов ML (Рис. 1в) и предлагается процедура объединения соседних краев поглощения, позволяющая улучшить качество предсказания. Оба набора данных и разработанные инструменты для машинного обучения на данных XAS, включая предобработку спектров рентгеновского поглощения, имплементированы в виде программ с исходным кодом и предлагаются сообществу в виде интерактивного Jupyter ноутбука и веб-приложения.

Благодарности: Исследование выполнено при финансовой поддержке программы стратегического академического лидерства Южного федерального университета («Приоритет 2030»).

Литература:

[1] Ashuiev, A.; Nobile, A.; Trummer, D.; Klose, D.; Guda, S.; Safonova, O.; Copéret, C.; Guda, A.; Jeschke, G. Active Sites in Cr(III)-Based Ethylene Polymerization Catalysts from Machine-Learning-Supported XAS and EPR Spectroscopy. *Angewandte Chemie International Edition n/a*, e202313348, doi:10.1002/anie.202313348.
[2] Gorbunov, D.N.; Nenasheva, M.V.; Baravoi, I.A.; Guda, A.A.; Vlasenko, V.G.; Trigub, A.L.; Shapovalov, V.V.; Zagrebaev, A.D.; Protsenko, B.O.; Soldatov, A.V.; et al. Investigation of Rh/NR3 Catalytic Systems in Sequential Stages of Reductive Hydroformylation Engaging in Situ X-Ray Absorption Spectroscopy. *Journal of Catalysis* **2023**, *428*, 115194,doi:10.1016/j.jcat.2023.115194.
[3] Martini, A.; Guda, S.A.; Guda, A.A.; Smolentsev, G.; Algasov, A.; Usoltsev, O.; Soldatov, M.A.; Bugaev, A.; Rusalev, Yu.; Lamberti, C.; et al. PyFitit: The Software for Quantitative Analysis of XANES Spectra Using Machine-Learning Algorithms. *Computer Physics Communications* **2020**, *250*, 107064, doi:10.1016/j.cpc.2019.107064.

УД-1-7

Математическое моделирование сложных колебаний в реакции окисления этилена на Ni

Слинько М.М.[1], Семендяева Н.Л.[2], Макеев А.Г.†[2], Бычков В.Ю.[1]
1 – ФГБУН Институт химической физики РАН им. Н.Н. Семенова, Москва, Россия
2 – ФГБОУ ВО МГУ им. М.В. Ломоносова, факультет вычислительной математики и кибернетики, Москва, Россия
slinko@polymer.chph.ras.ru

Изучение колебаний скорости реакции позволяет получать дополнительную информацию о механизме протекания реакции. В последнее время колебательные режимы были обнаружены в реакциях окисления CO, CH_4 и C_2H_6 на Ni и Co катализаторах. Обзор экспериментальных данных и результатов математического моделирования колебательных режимов представлен в работе [1]. Настоящая работа посвящена математическому моделированию колебаний скорости реакции окисления C_2H_4 на Ni катализаторе. Колебательные режимы в данной реакции наблюдались в интервале 600–800 °C при составе реакционной смеси, содержащей 5% C_2H_4-7,5%O_2-2,7%Ar в He [2]. Особенностью данных колебаний скорости реакции являлась очень малая область наблюдения регулярных периодических режимов и широкая область наблюдения сложных апериодических и «mixed-mode» колебаний. Принято считать, что сложные и апериодические колебания возникают, в основном, в результате нарушения синхронизации колебаний от разных мест поверхности катализатора [3]. Математические модели, описывающие сложные и непериодические колебания, представляют собой распределенные системы из набора локальных осцилляторов, связанных между собой диффузией реагирующих веществ или теплопроводностью катализатора. Существуют единичные точечные математические модели, позволяющие получить «mixed-mode» [4] или хаотические колебания с реальными значениями параметров [5]. В данной работе предложена точечная математическая модель, основанная на простейшем механизме реакции окисления этилена на Ni катализаторе, позволяющая описать при реальных значениях параметров «mixed-mode» и сложные апериодические колебания, наблюдавшиеся в эксперименте и приведённые на рис. 1.

Математическая модель представляет собой систему 12 обыкновенных дифференциальных уравнений, основанных на 14-стадийном механизме реакции окисления этилена, включающем, стадии окисления и восстановления Ni катализатора. Существенным условием возникновения сложного динамического поведения системы является адсорбция C_2H_4 и CO из мобильного пред-адсорбционного состояния.

Впервые было показано, что в данной модели существуют два совершенно различных типа колебаний. В первом случае колебания возникают за счет окисления и восстановления Ni поверхности. Во втором случае причиной колебаний является влияние углерода на количество свободных активных центров на поверхности

катализатора. Впервые установлено, что именно взаимодействие между двумя данными типами колебаний приводит к возникновению “mixed-mode” и сложных колебаний, показанных на рис.2.

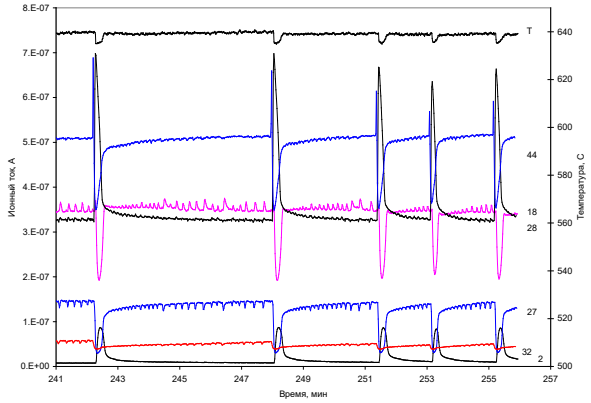


Рис.1. Апериодические колебания сигналов масс-спектрометра: исходных веществ этилена (m/z=27), кислорода (m/z=32), а также продуктов реакции CO(m/z=28), H_2(m/z=2), CO_2 (m/z=44) и H_2O (m/z=18) при 640 °C.

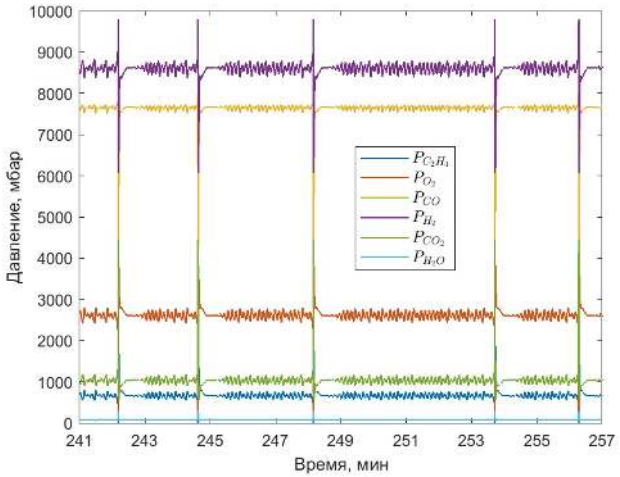


Рис.2. Апериодические колебания в газовой фазе при температуре 640 °C. Результаты моделирования.

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания N 122040500058-1.

Литература:

[1] Слинько М.М., Макеев А.Г. // Кинетика и катализ. 2020. Т.61. С. 1-24.
[2] Bychkov V.Yu., Tulenin Yu.P., Slinko M.M., Lomonosov V. I., Korchak V.N. // Catalysis Letters. 2018.V.148. P. 3646-3654.
[3] Schüth F, Song X., Schmidt L.D., Wicke E. // J. Chem. Phys. 1990. V.92. P745-756
[4] Krisher K., Eiswirth M., Ertl G. // J. Chem. Phys. 1992. V.96. P.9161-9172.
[5] Makeev A.G., Nieuwenhuys B.E. // J. Chem. Phys. 1998. V.108. P.3740-3749.

УД-1-8

Кросс-электрофильное $C(sp^2)$-$C(sp^3)$ сочетание в системе Pt^{II}-NaI-ацетон: хемоселективность, интермедиаты и механизм реакции

Краснякова Т.В., Никитенко Д.В., Митченко С.А.
Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко, Донецк, Россия
ktv_@list.ru

Реакции образования углерод-углеродных связей входят в число наиболее универсальных инструментов современной органической химии. Эти процессы открыли возможность создания надежным и простым способом соединений со сложной химической архитектурой из менее функционализированных исходных материалов. У истоков современных протоколов С-С сочетания стоят реакции Вюрца и Ульмана, приводившие к образованию симметричных продуктов. Реакции С-С сочетания, считающиеся в настоящее время классическими, были открыты в 60-70-х годах прошлого века. С появлением этих достаточно простых протоколов создания новых углерод-углеродных связей органический синтез значительно упростился, было получено множество ранее недоступных органических соединений.

Классическое С-С сочетание протекает через каскад металлоорганических элементарных стадий, включающих окислительное присоединение электрофила к комплексу металла в низкой степени окисления, переметаллирование полученного интермедиата элементоорганическим нуклеофилом, восстановительное элиминирование органильных лигандов с образованием продукта и регенерирование катализатора [1, 2]. Однако коммерческая доступность С-нуклеофилов ограничена, что побуждает искать иные подходы к кросс-сочетанию, не требующие применения предварительно сформированных металлоорганических реагентов. Избежать подготовительного синтеза и сложной работы с подчас опасными металлоорганическими соединениями можно путем прямого сочетания двух различных С-электрофилов – восстановительного кросс-электрофильного сочетания [2-6].

Ключевой проблемой кросс-электрофильного сочетания является стереоселективность реакции: в отличие от классического сочетания нуклеофила с электрофилом, исходные реагенты в кросс-электрофильном сочетании химически схожи, оба одинаково реагируют с катализатором, конкурируя за окислительное присоединение к металлу, и образуя в итоге смесь продуктов гомо- и кросс-сочетания. Проблема решается путем дифференциации субстратов по реакционной способности на стадии окислительного присоединения. Здесь применяется два подхода. Один заключается [7-9] в использовании бинарных каталитических систем с различными профилями реакционной способности для каждого металла – в этом случае каждый субстрат вступает в каталитический цикл, реагируя со «своим» катализатором. Второй способ предполагает [10-13] различный режим активации электрофилов катализатором

– через двухэлектронное окислительное присоединение или в гомолитическом процессе с образованием свободных радикалов.

Мы сконструировали [14] простую в обращении нечувствительную к кислороду воздуха систему каталитического кросс-электрофильного сочетания, использующую иодидные комплексы Pt^{II} и относительно слабый гомогенный восстановитель NaI в растворе ацетона. Система исключает радикальные стадии и вместе с тем характеризуется высокой селективностью: помимо целевого продукта кросс-$C(sp^2)$-$C(sp^3)$сочетания образуется только один продукт гомо-$C(sp^2)$-$C(sp^2)$сочетания. Кроме того, селективность реакции можно регулировать концентрацией Pt^{II}: при низких загрузках катализатора выделяется преимущественно продукт кросс-сочетания, с увеличением концентрации Pt^{II} растет выход продукта гомо-сочетания.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, бюджетная тема “Каталитические превращения углеводородов и их производных в гомогенных и гетерогенных условиях с образованием новых связей C–C, S–O и C–элемент (FRES-2023-0005)”.

Литература:

[1] Liu C., Zhang H., W. Shi, Lei A. // Chemical Reviews. 2011. V. 111, No 3. P. 1780- 1824.
[2] Campeau L.-C., Hazari N. // Organometallics. 2019, V. 38, No 1. P. 3-35.
[3] Shu X. Z., Pang X., Peng X. // Synthesis. 2020. V. 52, No 24. P. 3751-3763.
[4] Everson D. A., Weix D. J. // Journal of Organic Chemistry. 2014. V. 79, No 11. P. 4793-4798.
[5] Knappke C. E. I., Grupe S., Gärtner D., Corpet M., Gosmini C., Jacobi von Wangelin A.// Chemistry: A European Journal. 2014. V. 20, No 23. P. 6828-6842.
[6] Weix D. J. // Accounts of Chemical Research. 2015. V. 48, No 6. P. 1767-1775.
[7] Ackerman L. K. G., Lovell M. M., Weix D. J. // Nature. 2015. V. 524. P. 454-457
[8] Olivares A. M., Weix D. J. // Journal of the American Chemical Society. 2018. V. 140, No 7. P. 2446-2449.
[9] Komeyama K., Michiyuki T., Osaka I. // ACS Catal. 2019. V. 9, No 10. P. 9285-9291.
[10] Everson D. A., Weix D. J. // The Journal of Organic Chemistry. 2014. V. 79, No 11. P. 4793-4798.
[11] Knappke C. E. I., Grupe S., Gaertner D., Corpet M., Gosmini C., Wangelin A. J. V. W. // Chemistry: A European Journal. 2014. V. 20, No 23. P. 6828-6842.
[12] Weix D. J. // Accounts of Chemical Research. 2015. V. 48, No 6. P. 1767-1775.
[13] Biswas S., Weix D. J. // Journal of the American Chemical Society. 2013. V. 135, No 43. P. 16192-16197.
[14] Krasnyakova T.V., Nikitenko D.V., Gogil’chin A.S., Krasniakova I.O., Guda A.A., Bugaev A.L., Mitchenko S.A. // Organometallics. 2024. V. 43, No 1. P. 55–67.

УД-1-9

Интенсификация и равновесие в углекислотной конверсии метана на мембранных катализаторах

Гаврилова Н.Н., Скудин В.В., Сапунов В.Н.
Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия
skudin.v.@muctr.ru

Мембранный реактор на протяжении всей истории мембранного катализа рассматривался, как устройство, которое может обеспечивать изменение равновесных условий при протекания обратимой реакции. Предполагалось, что, удаляя один из продуктов обратимой реакции через газоселективную мембрану можно компенсировать снижение температуры смещением равновесия в сторону образования продуктов реакции. Эта задача не казалась невыполнимой, однако, достичь необходимой селективности пористых мембран без фатального снижения их производительности не удалось.

Сравнивая крекинг метана в процессе углекислотной конверсии (УКМ) на традиционном (ТК) и мембранном (МК) катализаторах идентичного состава, мы обнаружили, что в одинаковых условиях результаты существенно различаются. Константа скорости крекинга метана МК, примерно, в 30 раз превосходила константу для порошкообразного ТК, полученного золь-гель методом и имевшего идентичный химический и фазовый состав. При измельчении МК константа крекинга метана, снижалась на порядок. В интервале температур от 800˚С до 900˚С степень превращения на мембранном катализаторе оказалась значительно выше, чем на традиционном. Известно, что для пористых мембран увеличение температуры сопровождается снижением их газопроницаемости. В нашем эксперименте проницаемость компонентов реакционной смеси возрастала. Естественно было ожидать, что при идентичных химических и фазовых составах активного компонента ТК и МК на обоих катализаторах составы продуктов будут одинаковы. Однако, на ТК в реакционной смеси преобладали CO и H_2O, а содержание водорода оказалось крайне низким. На МК в этих условиях наблюдалось образование синтез газа (CO:H2).

Поровая структура обоих катализаторов характеризовалась средним диаметром пор, который соответствовал диффузии Кнудсена. В изотермических условиях этот вид диффузии существенно уступает диффузии Фика при количественном сравнении. Наконец, нами было установлено, что во всех экспериментах с МК по обе стороны от него реакционная среда имеет разность температур от 10˚ до 20˚ и выше. То есть, углекислотная конверсия на мембранном катализаторе происходит в неизотермических условиях. Таким образом, было установлено [1], что в реакторе с МК с порами кнудсеновского диапазона и тангенциальным градиентом температуры возникает активированный массоперенос, который обусловлен явлением теплового скольжения.

Это явление имеет широкое применение в области *микро электро-механических систем* (МЭМС). Однако, в катализе это явление ранее не наблюдалось.

Используя традиционный кинетический метод и учитывая особенности теплового скольжения, была обоснована кинетическая схема УКМ. Применяя математическое описание кинетической схемы, были найдены константы скоростей прямых и обратных реакций на всех стадиях УКМ и проведен полный кинетический анализ основных режимов реактора с МК.

Основные результаты. Установлено, что причиной интенсификации УКМ является тепловое скольжение, (тепловая транспирация, тепловой крип). Из результатов, полученных для всех основных режимов РМК следует, что все гетерогенные стадии УКМ (реакции крекинга метана, и реакции газификации углеродных отложений диоксидом углерода и водяным паром) происходят в условиях разрежения, которое возникают в поровых открытых каналах соответствующих диффузии Кнудсена, а гомогенная обратная реакция водяного газа происходит в тех объемах реакционного пространства, в которых газы находятся в состоянии сплошности. Это приводит к различной локализации (местоположению) гетерогенных и гомогенных реакций в реакционном пространстве РМК. Во всех случаях, для гетерогенных реакций наблюдали «смещение» равновесия в сторону образования продуктов вплоть до «полной необратимости». Основной причиной изменения равновесия на МК является *не селективное* удаление одного из продуктов реакции, как предполагалось многими исследователями ранее, а *разреженное состояние* газов в потоке теплового скольжения в поровом канале. Изменение равновесия отмечалось и для гомогенной стадии УКМ – обратной реакции водяного газа. Более того, изменение равновесия наблюдали при смене режимов мембранного реактора, которые отличаются способом подачи реагентов и удаления продуктов реакции (раздельно или в виде смеси). Например, в режиме дистрибьютора константы газификация УО водяным паром практически не зависели от температуры при крайне низкой энергии активации. Хотя в тех же условиях, но в режиме контактора константы этой реакции закономерно возрастали с увеличением температуры. В режиме экстрактора при температуре 850˚С, вопреки ожиданию предельного смещения равновесия в сторону образования продуктов, наблюдалось протекание реакции крекинга метана вблизи равновесия. Можно предполагать, что применение разных режимов РМК позволит в дальнейшем управлять интенсивностью и равновесием в процессе углекислотной конверсии метана.

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

Литература:

[1] Н. Н. Гаврилова, С. А. Губин, М. А. Мячина, В. Н. Сапунов, В. В. Скудин, // МЕМБРАНЫ И МЕМБРАННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ, 2023, Т. 13, № 6, С. 505–520.

УД-1-10

Формирование активных центров Mo- и NiMo-содержащих катализаторов превращения легких алкенов по данным *ex situ* ЭПР-спектроскопии

Юрпалов В.Л., Карпова Т.Р., Лавренов А.В., Моисеенко М.А.,
Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН, Омск, Россия
yurpalov@ihcp.ru

Изучение парамагнитных ионов переходных металлов, находящихся в кислородном окружении, например, Mo^{5+} в виде поверхностных молибдатов, методом ЭПР представляет интерес для разработки катализаторов [1], в частности, для метатезиса алкенов [2]. Исследователями неоднократно предпринимались попытки установить роль парамагнитных форм Mo^{5+} по данным метода ЭПР в реакциях метатезиса с целью определения природы и строения активных центров [3–7]. Неоднозначность и противоречивость полученных сведений оставляет простор для изучения проблемы с применением новых подходов. В рамках данной работы для изучения нанесённых молибденоксидных и никельмолибденоксидных катализаторов впервые применен метод ЭПР *ex situ* в условиях их контакта с этиленом и пропиленом.

Исследованы серии катализаторов MoO_3/Al_2O_3 (MoA) и NiMo/носитель (носители: γ-Al_2O_3 (A), SiO_2 (Si), B_2O_3-Al_2O_3 (BA), SO_4^{2-}-Al_2O_3 (SA), SO_4^{2-}-ZrO_2 (SZ)) [8, 9]. Образцы MoO_3/Al_2O_3 (модельные катализаторы метатезиса пропилена) получали пропиткой γ-Al_2O_3 раствором цитратного комплекса молибдена с последующими сушкой и прокалкой. Содержание оксида молибдена варьировалось от 2 до 10 мас. %. Катализаторы NiMo/носитель для одностадийного получения пропилена из этилена были приготовлены последовательной пропиткой носителя раствором цитратного комплекса молибдена, а затем нитратом никеля с финишным прокаливанием при 500°C. ЭПР-измерения выполнены на спектрометре Bruker EMXplus, работающем в X-диапазоне (9.7 ГГц) в интервалах сканирования по полю: 0–5000 и 3000-4000 Гс. Полученные спектры обрабатывали в программе WinEPR Processing, моделирование спектров осуществляли с помощью WinEPR SimFonia (v.1.2). Запись спектров производили после активации катализатора в аргоне (650°C) и охлаждения до 25°C в герметично присоединённой кварцевой ЭПР-ампуле. Спектры *ex situ* записаны при 25°C для образцов после пропускания пропилена (образцы MoA) или этилена (образцы NiMo/носитель) через катализатор при 200°C в активационной ячейке. Теоретические спектры Mo^{5+} в тетра- и октаэдрической координации были получены на основе литературных данных [3, 4].

В результате *ex situ* экспериментов для катализаторов метатезиса пропилена MoA были обнаружены сигналы поверхностных молибдатных кластеров (Mo^{5+}) и определено их количество. Доля пятивалентного молибдена в парамагнитной форме растёт с

увеличением содержания молибдена от 2 до 5 мас. %, при более высоких содержаниях выходит на постоянное значение (2.6-2.8×10^{18} спин/г). Установлено, 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 реакции, вероятно, является шестивалентный молибден, образующий при взаимодействии с пропиленом активные парамагнитные комплексы.

В серии исследованных NiMo-катализаторов для большинства образцов происходит частичное восстановление Mo^{6+} до Mo^{5+} в процессе активации, что проявляется в росте интенсивности ЭПР-сигнала. Спектры, полученные после обработки этиленом, для наиболее (NiMo/BA) и наименее (NiMo/SZ) активного образцов в реакции значительно отличаются, что связано с разным вкладом парамагнитных форм Mo^{5+} в октаэдрической и тетраэдрической координации в общий сигнал. Во всех катализаторах, кроме NiMo/SZ, присутствуют сигналы тетраэдрического молибдена, притом их доля в алюмооксидных образцах (NiMo/A, NiMo/BA, NiMo/SA) существенно превышает долю октаэдрического Mo^{5+}, тогда как в образце NiMo/Si преобладает молибден в октаэдрической координации. Симбатность кривых зависимостей изменения количества тетраэдрического молибдена в серии образцов и их каталитической активности позволяет предположить, что тетраэдрический Mo^{5+} может непосредственно являться реакционным центром или входить в состав активного парамагнитного комплекса с молекулой алкена.

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 Омского регионального центра коллективного пользования СО РАН.

Литература:

[1] Dyrek K., Che M. // Chem. Rev. 1997. V.97. P.305-331.
[2] Brenner A., Burwell R.L. // J. Catal. 1977. V.52. P.367-374.
[3] Zhaug B.et al. // J. Mol. Catal. 1991. V.65. P.15-28.
[4] Grunert W. et al. // J. Catal. 1992. V.135. P.269-286.
[5] Handzlik J. et al. // J. Mol. Catal. A. 2000. V.157. P.237-243.
[6] Nikolova D. et al. // Appl. Catal. A. 2006. V.297. P.135-144.
[7] Zhang D. et al. // Appl. Catal. A. 2014. V.472. P.92-100.
[8] Yurpalov V.L. et al. // AIP Conf. Proc. 2020. V.2301. 040020:1-4.
[9] Карпова Т.Р. и соавт. // Катализ в промышленности. 2021. Т.21. С.154-162.

УД-1-11

Микрофлюидный синтез винил йодида

Булгаков А.Н., Краснякова И.О., Гуда А.А., Митченко С.А., Краснякова Т.В., Солдатов А.В.
Международный исследовательский институт интеллектуальных материалов Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия
albu@sfedu.ru

В катализе особое внимание уделяется повышению эффективности катализаторов и достижению более высоких выходов желаемого продукта. Этого можно достичь путем модификации самих катализаторов, но не менее значительное влияние может оказать оптимизация условий реакции. Определение оптимальных условий реакции для повышения выхода продукта является сложной задачей из-за множества факторов, влияющих на процесс. Здесь мы представляем универсальный метод определения условий, способствующих увеличению выхода продукта. Область микрофлюидного синтеза, в которой жидкость течет в крошечных каналах размером от десятков до сотен микрометров, в последнее время привлекает большое внимание и даже формирует новые подходы к химической инженерии [1]. Этот подход предполагает манипулирование малыми объемами жидкостей в микроканалах и обеспечивает ряд преимуществ, включая улучшенный массоперенос, онлайн-мониторинг условий реакции, низкую тепловую инерцию и возможность проведения высокопроизводительного скрининга условий реакции.

В данной работе мы разработали микрофлюидную систему (рис. 1) для синтеза йодистого винила в гомогенной каталитической системе на основе йодокомплексов Pt(IV). Сначала мы провели несколько контрольных экспериментов в традиционном периодическом режиме (рис. 1), используя колбу с каталитическим раствором, через которую при температуре 80 °C продували ацетилен и анализировали продукты реакции методом масс-спектроскопии. Затем мы перешли к микрофлюидному синтезу, чтобы сравнить эффективность этого подхода с традиционным методом. Микрофлюидная система состояла из трехходового смесителя, 10 метров трубки из материала FEP с внутренним диаметром 1,0 мм, коллектора раствора и регулятора обратного давления. Наконец, мы оптимизировали потоки газа и жидкости, чтобы улучшить выход йодистого винила. Благодаря уникальным химическим и физическим свойствам, присущим каплям жидкости микронного размера, этот реакционный метод обеспечивает ряд преимуществ по сравнению с традиционными "макро" технологиями. Кроме того,

микрофлюидные устройства, как правило, просты в использовании и производстве, а также экономически эффективны.

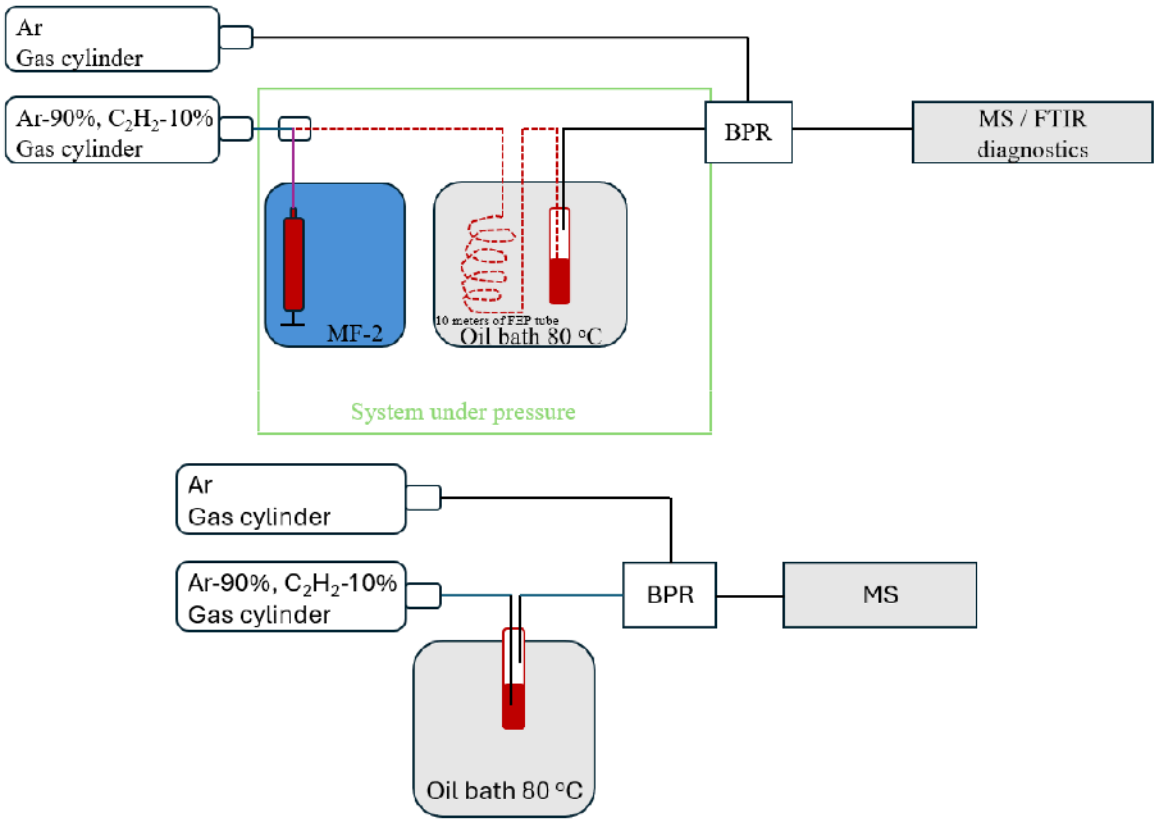


Рис. 1. Схема микрофлюидной системы (верх). Схема традиционной системы (низ).

В результате мы получили усовершенствованное решение для более эффективного и удобного способа синтеза винил йодида. Мы рассчитывали конверсию по убыли ацетилена. Применение микрофлюидного подхода продемонстрировало его превосходство над традиционным синтезом. Используя микрофлюидику, мы достигли 65 % конверсии реакции по сравнению с 12 % конверсии в экспериментах при традиционном подходе.

Данная методология открывает перспективы для оптимизации соответствующих каталитических реакций с помощью микрофлюидики за счет рационального использования реагентов и модификации условий. Продемонстрированный подход может быть расширен для оптимизации многих других промышленно значимых реакций и каталитических систем.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке Программы стратегического академического лидерства Южного федерального университета ("Приоритет 2030").

Литература:

[1] Armstrong C.; Teixeira A, React. Chem. Eng. 5 (2020) 2185–2203.

УД-1-12

Фазовая динамика станнатов щелочноземельных металлов в альдольно-кротоновой конденсации ацетона

Богдан Т.В.[1,2], Ивакин Ю.Д.[2], Коклин А.Е.[1], Мащенко Н.В.[1], Богдан В.И.[1]
1 – Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия
2 – Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия
chemist2014@yandex.ru

Нами разработаны новые эффективные твердоосновные катализаторы на основе станнатов щелочноземельных металлов $MSnO_3$ (M = Mg, Ca, Sr, Ba), активные в реакциях: альдольно-кротоновой конденсации ацетона [1-4], при совместном превращении ацетона и изопропанола [5], а также при конверсии изопропанола [6] и этанола [7], – в сверхкритических условиях. Синтез станнатов проводили прокаливанием на воздухе соответствующих гексагидрокси станнатов $MSn(OH)_6$ при 450°C и 750°C.

Обнаружено, что в ходе каталитического процесса происходит изменение морфологии катализаторов. Так, аморфный станнат кальция кристаллизуется в ходе альдольно-кротоновой конденсации ацетона с формированием высокоактивных и селективных кристаллических фаз $CaSnO_3$ типа перовскита (рис.1) [1]. Подобные изменения морфологии катализаторов в ходе каталитических превращений ацетона и спиртов обнаружены также для станнатов других щелочноземельных металлов [2-7].

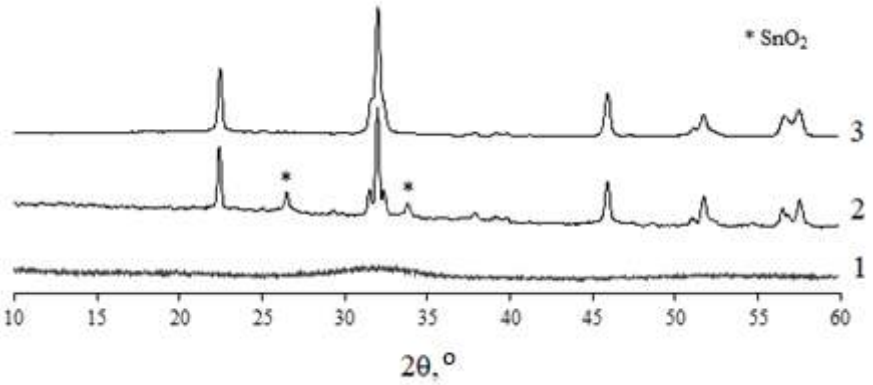


Рис. 1. Дифрактограммы катализаторов $CaSnO_3$: 1 – рентгеноаморфный образец $CaSnO_3$-450, полученный прокаливанием на воздухе $CaSn(OH)_6$ при 450 °C;
2 – образец (1) $CaSnO_3$-450 после 4 часов альдольно-кротоновой конденсации ацетона (400 °C, 12 МПа);
3 – кристаллический образец $CaSnO_3$-750, полученный прокаливанием при 750 °C [1].

Установлено, что in situ кристаллизация исходного рентгеноаморфного $CaSnO_3$ инициируется водой, стехиометрически выделяющейся в ходе альдольно-кротоновой конденсации ацетона.

В условиях, моделирующих среду каталитического превращения, проведен синтез станната кальция из оксидов кальция CaO и олова SnO_2 методом термопаровой обработки (ТПО): при 350°C – в среде субкритического водяного пара, и при 400°C – в среде сверхкритического водного флюида. В результате синтеза получены монофазные

образцы станнатов кальция различной морфологии. При 400°C образуется кристаллическая фаза $CaSnO_3$ типа перовскита кубической морфологии. При 350°C образуется новая, неизвестная ранее, модификация станната кальция $CaSn_2O_4(OH)_2$ пластинчатой морфологии [8].

Обнаружено, что аналогичные кристаллические модификации образуются из $CaSn(OH)_6$ в ходе каталитической реакции конденсации ацетона при 350°C и 400°C, при использовании $CaSn(OH)_6$ в качестве катализатора.

В докладе обсуждаются механизмы твердофазной динамики кальциевых станнатов в условиях ТПО и в ходе гетерогенной-каталитической конденсации кетонов, альдегидов, спиртов.

Литература:

[1] Т. В. Богдан, А. Е. Коклин, И. В. Мишин, Н. В. Мащенко, А. В. Смирнов, А. Р. Саварец, В. И. Богдан. // *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2022. № 9. С. 1930-1939.
[2] Т. В. Богдан, А. Е. Коклин, Н. В. Мащенко, В. И. Богдан // Журнал физической химии. 2022. Т.96. N11. С. 1569-1577.
[3] Т. В. Богдан, П. А. Красников, А. В. Смирнов, А. Е. Коклин, Н. В. Мащенко, В. И. Богдан. // *Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах*. 2022. Т. 507. С. 67-73.
[4] Г.А. Вещицкий, А.В. Смирнов, Н.В. Мащенко, А.Е. Коклин, В.И. Богдан. // *Сверхкритические флюиды: теория и практика.* 2021. Т.16. N2. С. 57-62.
[5] А. Р. Саварец, Т. В. Богдан, А. Е. Коклин, Н. В. Мащенко, В. И. Богдан. // *Сверхкритические флюиды: теория и практика*. 2022. Т. 17. № 4. С. 71–83.
[6] Т. В. Богдан, А. Р. Саварец, Н. В. Мащенко, А. Е. Коклин, О. П. Ткаченко, В. И. Богдан // *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2024. Т.73. N5. С. 1165–1175.
[7] T. V. Bogdan, A. E. Koklin, N. V. Mashchenko, V. I. Bogdan // *Mendeleev Communications*. 2024. V. 34, N 2. P. 218–220.
[8] Т.В. Богдан, Ю.Д. Ивакин, Н.В. Мащенко, В.В. Чернышев, Богдан В.И. // XX Международное совещание по кристаллохимии, рентгенографии и спектроскопии минералов и VI Международное совещание по органической минералогии. Сборник тезисов. Санкт-Петербург: Скифия-принт, 2024. С.159.

УД-1-13

Новые гетероатом-функционализированные NHC лиганды в металлокомплексном катализе реакций кросс-сочетания

Чернышев В.М.[1,2], Пасюков Д.В.[2], Черненко А.Ю.[2], Шевченко М.А.[2], Анаников В.П.[3]

1 – Сколковский институт науки и технологий, Сколково, Москва, Россия

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

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

chern13@yandex.ru

N,N'-диарилимидазолиевые и 1,4-диарил-1,2,4-триазолиевые соли широко используются в качестве предшественников N-гетероциклических карбенов – востребованных лигандов в металлокомплексном катализе. В докладе обсуждаются результаты исследований авторов в области синтеза новых *N,N'*-диарилимидазолиевых и 1,4-диарил-1,2,4-триазолиевых солей (рис. 1) - предшественников N-гетероциклических карбенов, функционализированных гетероатомными заместителями и функциональными группами (RNH, RS, RSO_2, $HalCH_2$ и др.), а также реакции металлирования этих азолиевых солей с получением комплексов M/NHC (M = Pd, Ni) [1-4]. Также обсуждаются новые пути постфункционализации азолиевых солей и комплексов M/NHC с помощью реакций с участием гетероатом-содержащих групп в структуре NHC (про)лиганда.

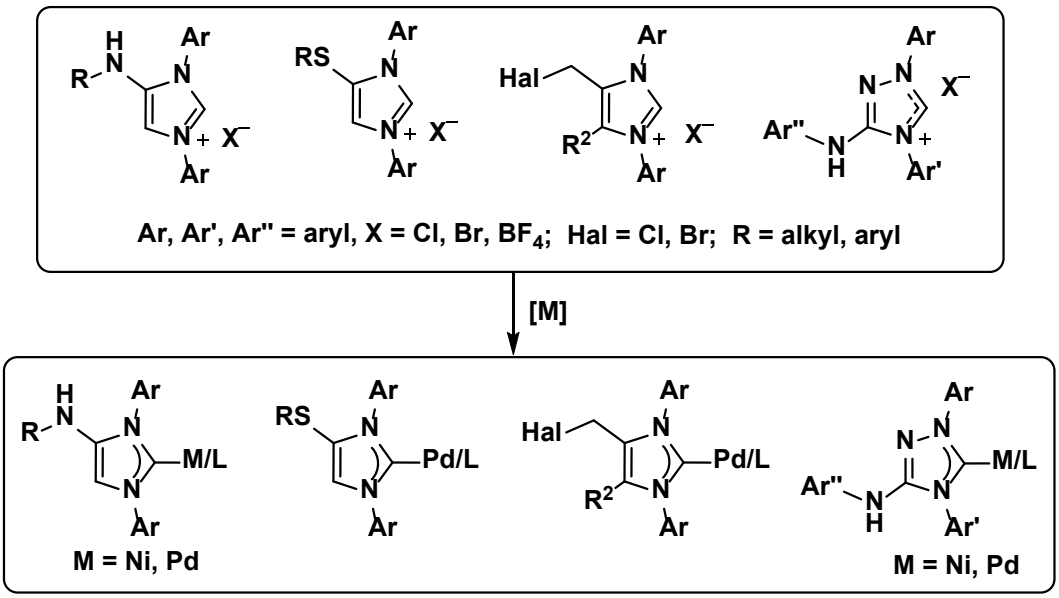


Рис. 1. Новые гетероатом-функционализированные азолиевые соли и комплексы M/NHC, получаемые путем селективного металлирования этих солей

Рассматриваются возможности применения комплексов палладия и никеля с новыми гетероатом-функционализированными NHC лигандами в катализе реакций кросс-сочетания и C-H функционализации. Обсуждается влияние гетероатомных заместителей на электронные и пространственные параметры NHC лиганда, а также трансформации гетероатом-содержащих заместителей в NHC лиганде в процессе

катализа, влияние этих трансформаций на активность и стабильность каталитических систем.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 23-73-00088.

Литература:

[1] Pasyukov D.V., Shevchenko M.A., Shepelenko K.E., Khazipov O.V., Burykina J.V., Gordeev E.G., Minyaev M.E., Chernyshev V.M., Ananikov V.P. // Angew. Chem., Int. Ed. 2022. V. 61. e202116131.
[2] Pasyukov D.V., Shevchenko M.A., Astakhov A.V., Minyaev M.E., Zhang Y., Chernyshev V.M., Ananikov V.P. // Dalton Trans. 2023. V. 52. P. 12067-12086.
[3] Chernenko A.Yu., Baydikova V.A., Kutyrev V.V., Astakhov A.V., Minyaev M.E., Chernyshev V.M., Ananikov V.P. // ChemCatChem. 2024. V. 16. e202301471.
[4] Pyatachenko A.S., Chernenko A.Yu., Soliev S.B., Minyaev M.E., Chernyshev V.M. // Mendeleev Commun. 2024. V. 34. P. 39-42

УД-1-14

Механизмы активации легких алканов на металл-модифицированных цеолитах по данным мониторинга водородного H/D обмена методом ^{1}H ЯМР ВМУ in situ

Арзуманов С.С., Габриенко А.А., Степанов А.Г.
Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
stepanov@catalysis.ru

Хорошо известно, что модификация цеолитов металлами (Mo, Zn, Ga, In и др.) приводит к изменению направления превращения малых алканов от реакции крекинга в направление ароматизации. Очевидно, что металл, введенный в цеолит принимает участие в активации молекулы алкана, тем самым изменяет направление протекания реакции по пути образования ароматических углеводородов. Установить эффект металла, введенного в цеолит на активацию молекулы малого алкана возможно посредством мониторинга кинетики водородного H/D обмена алкана с бренстедовскими кислотными центрами (БКЦ) цеолита для кислотной формы цеолита и цеолита модифицированного металлом. Этот мониторинг можно осуществить с помощью ^{1}H ЯМР спектроскопии ВМУ (ВМУ - вращение образца под магическим углом) непосредственно в режиме in situ.

В настоящем докладе представлены результаты исследования активации C_1– C_4 алканов на цеолитах ZSM-5 и BEA, модифицированных цинком и индием [1-6].

Установлено, что ведение металла в цеолит приводит к увеличению скорости H/D обмена на 1-3 порядка для C_1 – C_4 алканов и значительному уменьшению энергии активации обмена [3]. Ускорение обмена является индикатором взаимодействия металла с алканом, предшествующим реакции H/D обмена. С частицами металла алкан образует слабый адсорбционный комплекс, который участвует в обмене непосредственно с БКЦ [3]. Наряду с реакцией H/D обмена адсорбционный комплекса может эволюционировать по направлению реакции диссоциативной адсорбции алкана, образуя металл-алкильные интермедиаты. Эти интермедиаты легко окисляются кислородом воздуха или кислородом металл-содержащей частицы, превращая метан в метанол, ацетальдегид и уксусную кислоту в мягких условиях [7, 8]. В случае с Zn-модифицированным цеолитом, Zn-CH_3 частицы образуются только с участием катионов Zn^{2+}, и не образуются на частицах ZnO цеолита. Для In -модифицированного цеолита частицы In-CH_3 образуются на катионах InO^+[3].

Для C_3 – C_4 алканов обнаружена региоселективность водородного H/D обмена в метильную группу алкана. Это означает, что в присутствии металла первоначально бренстедовскими центрами активируются преимущественно метильные группы алкана. Для цеолита, содержащего частицы ZnO, региоселективность наблюдается только в начале реакции [4]. Далее, в обмене участвует также метиленовая CH_2 (CD_2) группа. В случае с пропаном, участие CH_2 группы в обмене объясняется следующими стадиями: 1)

накоплением пропилена в течение индукционного периода; (2) миграция слабоудерживаемого частицами ZnO пропилена к БКЦ и образование изопропильного катиона; (3) внутримолекулярный H/D обмен в изопропильном катионе; (4) быстрая реакция межмолекулярного гидридного переноса между катионом и дейтерированным пропаном, приводящая к переносу протия в метиленовую группу алкана.

Для In- модифицированного цеолита наблюдается двухэкспоненциальная кинетика региоселективного обмена (Рис. 1) [5, 6]. Первоначально в обмене с алканом участвуют БКЦ, расположенные вблизи центров InO^+. Это обеспечивают быстрый обмен БКЦ с метильными группами алкана в начальный период кинетики. Удаленные от InO^+ центров БКЦ принимают участие в обмене на заключительном этапе кинетики путем переноса протия от удаленных БКЦ к БЦК соседним с InO^+ центрами. Перенос осуществляется путем H/D обмена между удаленным БЦК и соседними с InO^+ центрами посредством вовлечения в обмен молекулярного водорода (H_2), выделяющегося при дегидрировании алкана и работающего в качестве носителя для этого переноса.

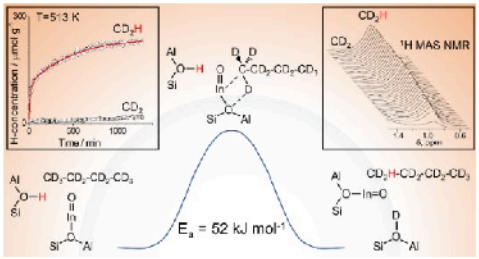


Рис. 1. Двухэкспоненциальная кинетика и механизм H/D обмена для н-бутана на цеолите InO^+/H-BEA.

Такой механизм активации алканов способствует дальнейшему протеканию превращения C_3–C_4 алканов на In-содержащем цеолите по двум направлениям: дегидрировании- ароматизации и окислению алканов активным кислородом частицы InO^+ в смесь карбоновых кислот, включая уксусную и пропионовую кислоты [9] .

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 22-13-00029.

Литература:

[1] Arzumanov S.S., Moroz I.B., Freude D., et al. // J. Phys. Chem. C. 2014. V.118. P.14427–14432.
[2] Arzumanov S.S., Gabrienko A.A., et al. // Catal. Sci. Technol. 2016. V.6. P.6381–6388.
[3] Gabrienko A.A., Arzumanov S.S., Toktarev A.V., et al. // ACS Catal. 2017. V.7. P.1818–1830.
[4] Arzumanov S.S., Gabrienko A.A., Toktarev A.V., et.al. // J. Catal. 2019. V.378. P.341–352.
[5] Arzumanov S.S., Gabrienko A.A., et al. // J. Phys. Chem. C. 2022. V.126. P.19766–19775.
[6] Arzumanov S.S., Gabrienko A.A., et al. // J. Phys. Chem. C. 2023. V.127. P.21122-21131.
[7] Gabrienko A.A., Arzumanov S.S., Moroz I.B., et al. // J. Phys. Chem. C. 2014. V.118. P.8034–8043.
[8] Stepanov A.G., Arzumanov S.S., Gabrienko A.A. // Chem.: Methods. 2021. V.1. P.224–230.
[9] Gabrienko A.A., Arzumanov S.S., et al. // J. Phys. Chem. C. 2023. V.127. P.17377–17388.

УД-1-15

Синтез, структура и каталитические свойства $Ca_XLa_{1-X}AlO_3$ в процессах высокотемпературного селективного окисления алканов C_1-C_3

Васютин П.Р., Гордиенко Ю.А., Синев М.Ю., Лагунова Е.А.
ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия
vasytinpavel@yandex.ru

Процессы превращений лёгких алканов (ЛА) – окислительной конденсации метана (ОКМ), окислительного дегидрирования этана и пропана, окислительного крекинга пропана – рассматриваются как перспективные способы получения низших олефинов, в первую очередь этилена и пропилена.

Смешанные оксиды со структурой перовскита общей формулы ABO_3, содержащие ионы редкоземельных и щелочноземельных элементов (ЩЗЭ), рассматриваются в качестве перспективных катализаторов превращений ЛА. Так, алюминат лантана $LaAlO_3$ сочетает высокие активность, селективность, стабильность и механические характеристики [1,2]. Замещённые алюминаты $M_XLa_{1-X}O_3$ (M – ион ЩЗЭ) – материалы с перспективными электрофизическими свойствами. Показана возможность проведения процесса ОКМ на системе $Ca_{0.3}La_{0.7}AlO_3$ [3] в электрическом поле.

В данной работе исследована связь структуры смешанных оксидов на основе алюмината лантана $LaAlO_3$, модифицированного кальцием, с их каталитическими свойствами в процессах высокотемпературного окисления алканов C_1-C_3.

Образцы готовили сушкой геля на основе крахмального клейстера и нитратов La, Al и Ca с последующим сжиганием и прокаливанием остатка при 900°C. Их структурные особенности исследовали методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии. Каталитические свойства изучали в процессах окисления метана, этана и пропана при 500-860°C, атмосферном давлении и варьировании скорости подачи смесей ЛА с кислородом.

Установлена зависимость структуры и фазового состава систем Ca-La-Al от соотношения X = Ca/(La + Ca) в смешанном оксиде. При $X \leq 0.3$ в образцах наблюдается одна кристаллическая фаза – кубический перовскит (см. Рис. 1 А), параметр решётки которого линейно снижается при возрастании величины X (см. Рис. 1 Б). В связи с различиями величин ионных радиусов La^{3+} и Ca^{2+} (1,50 Å и 1,48 Å, соответственно; К.Ч. = 12), это свидетельствует об образовании твёрдого раствора замещения ($La \rightarrow Ca$) в катионной подрешётке (в кубооктаэдрических позициях) алюмината лантана. Начиная с X = 0.4, на дифрактограммах Ca-содержащих образцов появляются рефлексы, принадлежащие фазам алюминатов кальция. Одновременно снижается интенсивность рефлексов перовскитной фазы и возрастает её параметр решётки (Рис.1 Б), что связано с переходом значительной части ионов Ca^{2+} в фазы алюминатов кальция.

Модифицирование фазы алюмината лантана ионами Ca^{2+} приводит к изменению каталитических свойств в процессах окисления алканов C_1-C_3. В частности, при

окислении метана возрастает суммарная активность (степень превращения) и селективность по продуктам конденсации (этан + этилен) (см. Рис. 2), что обусловлено возникновением в анионной подрешетке ион-радикалов [O^-], являющихся центрами активации молекул ЛА с образованием интермедиатов – алкильных радикалов – предшественников целевых продуктов (олефинов)

$[La^{3+}–O^{2-}] \rightarrow [Ca^{2+}–O^-]$ (1);

$[O^-] + CH_4 \rightarrow [OH^-] + CH_3^\bullet$ (2);

$CH_3^\bullet + CH_3^\bullet \rightarrow C_2H_6$ (3);

$[O^-] + C_2H_6 \rightarrow [OH^-] + C_2H_5^\bullet$ (4);

$[O^-] + C_2H_5^\bullet \rightarrow [OH^-] + C_2H_4$ (5)

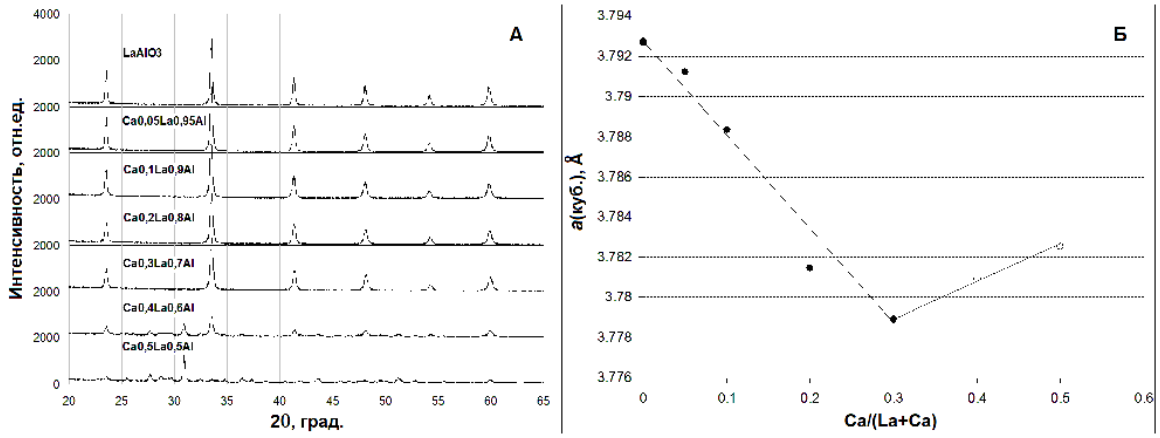


Рис. 1. (А) Дифрактограммы смешанных La(Ca)-Al-оксидов; (Б) зависимость параметра кубической решетки алюмината $Ca_xLa_{1-x}AlO_3$ от относительного содержания кальция в образце.

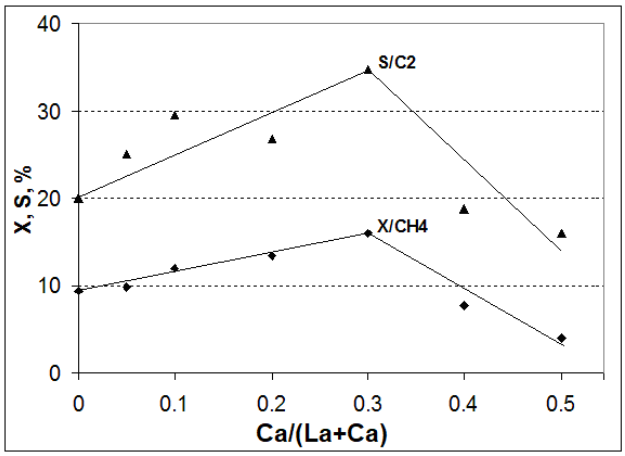


Рис. 2. Зависимости конверсии метана (X/CH4, %) и селективности по C_2 углеводородам (S/C2, %) от относительного содержания кальция в образце при 740°C и скорости подачи смеси CH_4-O_2 5 л/(мин.×г).

Благодарность: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 23-13-00360, https://rscf.ru/project/23-13-00360/.

Литература:

[1] H.Imai, T. Tagawa. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1986. Vol. 52. PP. 52-53.
[2] H.J. Muñoz, S.A. Korili, A. Gil. // Materials. 2022. Vol.15 (9). P. 3288.
[3] T. Yabe, Y. Kamite, K. Sugiura, S. Ogo, Y. Sekine. // J. CO2 Util. 2017. Vol.20. P. 156−162.

УД-1-16

Механизм превращения метана в метанол на цеолите Cu^{2+}/H-ZSM-5

Габриенко А.А., Яшник С.А., Степанов А.Г.
Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
gabrienko@catalysis.ru

Метан является доступным и недорогим сырьём для химической промышленности. Селективная низкотемпературная конверсия метана в такие ценные химические продукты как метанол [1], уксусная кислота [2] и ароматические соединения [3] на металл-модифицированных цеолитных катализаторах рассматривается в качестве альтернативы энергоёмким процессам, включающим получение синтез-газа [4]. Например, цеолиты, модифицированные медью, способны превращать метан в метанол с высокой селективностью при относительно мягких условиях (окислитель – O_2 или H_2O, 130–200 °C, 1 атм) [5]. В настоящий момент ведутся исследования по установлению природы активных медьсодержащих центров и механизмов их действия с целью улучшения каталитических свойств таких цеолитов. Показано [6], что активировать метан способны моноядерные $[Cu^{2+}–OH]^+$, $[Cu^{2+}O]^+$, биядерные $[Cu_2(\mu–O)]^{2+}$ и триядерные $[Cu_3(\mu–O)_3]^{2+}$ частицы. Считается, что наличие внекаркасного кислородного лиганда в составе медьсодержащей частицы отвечает за их активность. Однако, возможность активации метана с участием катионов Cu^{2+} также не исключается [7, 8], но механизм действия таких центров до сих пор не ясен.

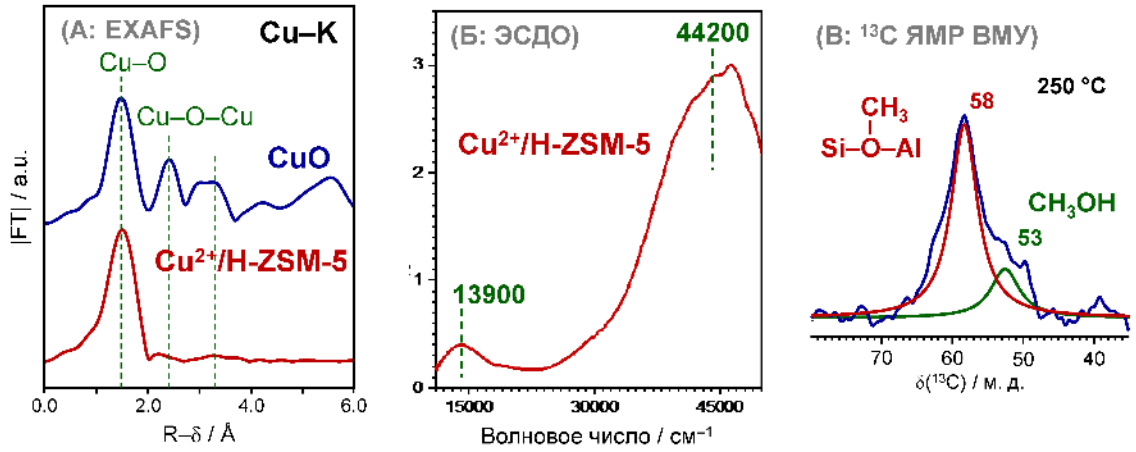


Рис. 1. Данные EXAFS (А) и ЭСДО (Б) для цеолита Cu^{2+}/H-ZSM-5; Спектры ^{13}C ЯМР ВМУ поверхностных интермедиатов после активации метана-^{13}C на Cu^{2+}/H-ZSM-5 (250 °C)

В данной работе мы изучили свойства катионов Cu^{2+}, введенных в цеолит ZSM-5, применительно к превращению метана в метанол. Исследуемый образец цеолита был селективно модифицирован катионами меди (1.4 масс. %), что подтверждается результатами методов ЭСДО и EXAFS (рис. 1А, Б). Сравнение количественных данных по общему содержанию меди и числу спинов Cu^{2+}, наблюдаемых методом ЭПР, позволило установить, что катионы меди существуют в виде изолированных (> 7 Å) или парных (4–7 Å) центров. Методом ЯМР ВМУ на ядрах ^{13}C показано, что катионы меди,

действительно, способны активировать метан с образованием метоксидных поверхностных интермедиатов (рис. 1В). Механизм активации метана на катионных центрах Cu^{2+} был изучен методом теории функционала плотности (рис. 2). Показано, что первый шаг превращения метана – диссоциация связи C–H по алкильному пути с образованием частицы $Cu–CH_3$ (TS1), которая далее быстро трансформируется в метоксид $Si–O(CH_3)–Al$ (TS2). При этом катионы меди восстанавливаются до состояния Cu^+. Также были рассчитаны возможные пути десорбции метоксида с поверхности катализатора и регенерации центров Cu^{2+} в присутствии воды.

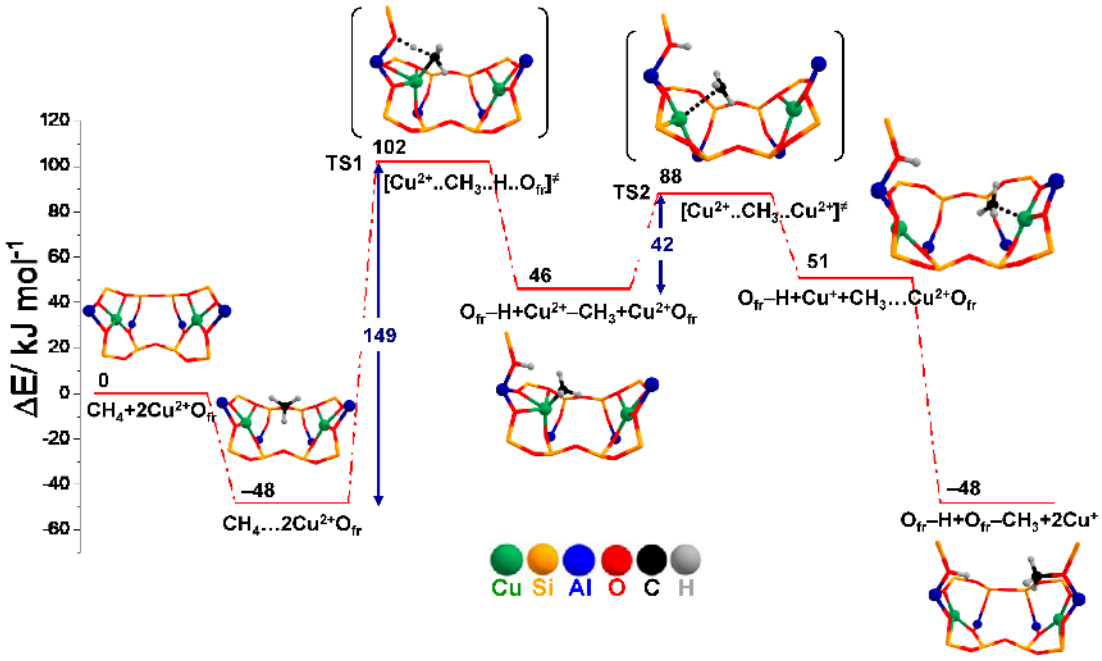


Рис. 2. Активация метана с участием центров Cu^{2+} в цеолите ZSM-5

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

Литература:

[1] Palkovits R., Antonietti M., Kuhn P., Thomas A., Schuth F. // Angew. Chem., Int. Ed. 2009. Vol.48. P. 6909–6912.
[2] Wu J.-F., Yu S.-M., Wang W.D., Fan Y.-X., Bai S., Zhang C.-W., Gao Q., Huang J., Wang W. // J. Am. Chem. Soc. 2013. Vol.135. P. 13567–13573.
[3] Xi Z.X., Zhou B.J., Jiang B.B., Wang J.D., Liao Z.W., Huang Z.L., Yang Y.R. // Mol. Catal. 2019. Vol.475. P. 110493.
[4] Sun L., Wang Y., Guan N., Li L. // Energy Technol. 2020. Vol.8. P. 1900826.
[5] Jovanovic Z.R., Lange J.-P., Ravi M., Knorpp A.J., Sushkevich V.L., Newton M.A., Palagin D., van Bokhoven J.A. // J. Catal. 2020. Vol.385. P. 238–245.
[6] Newton M.A., Knorpp A.J., Sushkevich V.L., Palagin D., van Bokhoven J.A. // Chem. Soc. Rev. 2020. Vol.49. P. 1449–1486.
[7] Kolganov A.A., Gabrienko A.A., Yashnik S.A., Pidko E.A., Stepanov A.G. // J. Phys. Chem. C 2020. Vol.124. P. 6242–6252.
[8] Gabrienko A.A., Yashnik S.A., Kolganov A.A., Sheveleva A.M., Arzumanov S.S., Fedin M.V., Tuna F., Stepanov A.G. // Inorg. Chem. 2020. Vol.59. P. 2037–2050.

УД-1-17

Механизм превращения пропилена на цеолите Ag/H-ZSM-5

Лащинская З.Н., Габриенко А.А., Просвирин И.П., Степанов А.Г.
Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
lashchinskaya@catalysis.ru

Цеолиты, модифицированные серебросодержащими центрами, представляют собой перспективные катализаторы для превращения легких алкенов (C_2–C_4) в ценные химические продукты, такие как простые ароматические углеводороды, карбонильные соединения и эпоксиды. Показано, что введение катионов Ag^+ в цеолит ZSM-5 оказывает промотирующее влияние на дегидрирование и ароматизацию этилена и бутена-1 [1, 2]. Однако роль серебросодержащих центров и механизм ароматизации алкенов установлены не были. Кроме того, было обнаружено, что на серебросодержащих цеолитах происходит селективное окисление циклогексена в оксид циклогексена и ряд карбонильных соединений [3].

Для создания эффективных катализаторов переработки легких алкенов необходимо иметь представление о механизмах превращения и о природе активных центров, что требует проведения исследований с применением современных спектроскопических методов. Спектроскопия ЯМР высокого разрешения в твердом теле (ЯМР ВМУ, ВМУ – вращение образца под магическим углом) позволяет надежно идентифицировать структуры поверхностных интермедиатов за счет использования селективно ^{13}C-меченных реагентов, а также использования методики кросс-поляризации (КП). С помощью метода ИК-Фурье спектроскопии (ИКС), отличающегося высокой чувствительностью, можно изучать короткоживущие интермедиаты и особенности взаимодействия адсорбированных частиц с активными центрами катализатора.

В данной работе превращение пропилена на цеолите Ag/H-ZSM-5 было изучено методами ЯМР ВМУ и ИКС. Обнаружено, что модифицирование цеолита центрами Ag^+ приводит к изменению путей и продуктов превращения пропилена по сравнению с реакцией на цеолите H-ZSM-5 (Рис. 1). В частности, не наблюдается образование карбокатионных интермедиатов, характерных для реакций алкенов с участием бренстедовских кислотных центров (БКЦ) цеолитов. Также в ходе ароматизации пропилена Ag/H-ZSM-5 не образуются легкие алканы. В результате был предложен механизм ароматизации пропилена с участием центров Ag^+, включающий образование π-комплекса пропилена и частиц аллилсеребра (Рис. 1). Причем центры Ag^+ осуществляют удлинение углеводородной цепи, а также дегидрирование олигомерных интермедиатов [4]. Также было изучено влияние молекулярного кислорода на процесс превращения пропилена на Ag/H-ZSM-5. Показано, что пропилен и кислород конкурируют за адсорбцию на центрах Ag^+, что приводит к большей степени превращения пропилена с участием БКЦ по путям олигомеризации и сопряженной

полимеризации. Обнаружено образование как поверхностных алкокси-частиц, так и частиц аллилсеребра, что свидетельствует о параллельном вовлечении центров Ag^+ и БКЦ в превращение пропилена. Получено, что пропилен на Ag/H-ZSM-5 окисляется кислородом до CO_2 при 523 К, в то время как продукты неполного окисления пропилена не были обнаружены [5].

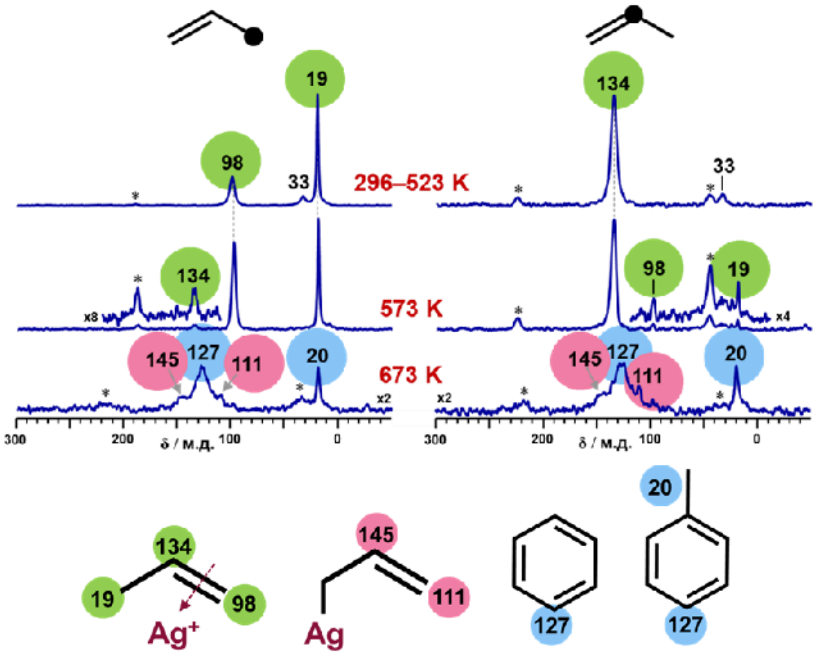


Рис. 1. Спектры ^{13}C ЯМР КП/ВМУ пропилена-3-^{13}C и пропилена-2-^{13}C, адсорбированных на Ag/H-ZSM-5 и прогретых при 296–673 К в течение 5 минут в режиме ex situ; звездочками (*) обозначены боковые полосы вращения; символ ● указывает на положение ^{13}C-метки в молекуле исходного алкена. Ниже представлены структуры наблюдаемых интермедиатов и продуктов реакции с приписываемыми им химическими сдвигами (^{13}C, м.д.)

Результаты работы представляют фундаментальную ценность, так как способствуют более глубокому пониманию механизмов действия металл-модифицированных цеолитов. Также полученные данные могу быть использованы в последующих прикладных исследованиях, направленных на разработку эффективных катализаторов переработки углеводородного сырья.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН, проект FWUR-2024-0032, и РНФ, проект 21-73-10013.

Литература:

[1] Ono Y., Osako K., Kim G.J., Inoue Y. // Stud. Surf. Sci. Catal. 1994. V. 84. P. 1773.
[2] Uslamin E. A., Saito H., Kosinov N., Pidko E., Sekine Y., Hensen E. J. M. // Catal. Sci. Technol. 2020. V. 10. P. 2774.
[3] Leibovich H., Aharoni C., Lotan N. // J. Catal. 1984. V. 87. P. 319.
[4] Lashchinskaya Z.N., Gabrienko A.A., Prosvirin I.P., Toktarev A.V., Stepanov A.G.// ACS Catal. 2023. V. 13. N. 15. P. 10248.
[5] Lashchinskaya Z.N., Gabrienko A.A., Toktarev A.V., Stepanov A.G. // Appl. Magn. Reason. 2024. https://doi.org/10.1007/s00723-024-01652-0.

УД-1-18

Успехи ИК-спектроскопии поверхности катализаторов

Цыганенко А.А.
Физический ф-т СПБГУ, Санкт-Петербург, Россия
atsyg@yandex.ru

Обсуждаются достижения в применении колебательной спектроскопии для изучения катализаторов и трудности этого метода. ИК-спектры предоставляют информацию о природе активных центров, их силе и концентрации. При низких температурах можно видеть спектры простых молекул - тестов, которые не адсорбируются при комнатной температуре и характеризуют поверхностные ОН-группы, электроноакцепторные или электронодонорные центры. Спектроскопия с переменной температурой позволяет изучать термодинамику поверхностных процессов и получать информацию о механизмах каталитических реакций.

Квантово-химические расчеты и электростатический подход предсказывают корреляцию между частотными сдвигами и коэффициентами поглощения, что согласуется с экспериментом. Некоторые нестабильные продукты адсорбции возникают на поверхности в результате теплового возбуждения. Так, помимо обычной С-связанной структуры, СО образует с катионами в цеолитах энергетически менее выгодные соединения со связью через кислород. Такая изомерия связывания была установлена и для некоторых других адсорбированных соединений.

ИК-спектры чувствительны к латеральным взаимодействиям между адсорбированными частицами, которые смещают полосы исследуемых молекул или усложняют их контура. Эти данные предоставляют дополнительную информацию о геометрии поверхности. Совместная адсорбция кислотных и основных молекул приводит к взаимному усилению адсорбции. Кислотность поверхностных центров может быть повышена за счет адсорбции кислотных молекул, это объясняет суперкислотность оксидов, легированных SO_4^{2-}. Квантово-механические расчеты подтверждают зависимость льюисовой кислотности катионов от заряда и размера окружающих анионов и объясняют высокую кислотность катионов в цеолитах.

С помощью изотопного разбавления статическое взаимодействие можно отличить от динамического. Последнее объясняет обмен колебательной энергией в адсорбированном слое. Расщепление полос поглощения в спектрах изотопно-смешанных соединений дает информацию о структуре и симметрии поверхностных соединений. Резонансное колебательное возбуждение определенных изотопологов адсорбированных молекул может инициировать их десорбцию или реакции, однако изотопная селективность, как правило, очень низкая из-за быстрого энергообмена в адсорбированном слое.

Благодарность: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 24-23-00606

УД-1-19

Характеризация цеолитов по ИК-спектрам адсорбированного CO

Сатикова Е.А., Шергин Я.В., Шеляпина М.Г., Цыганенко А.А.
Физический ф-т СПБГУ, Санкт-Петербург, Россия
lobzikya@gmail.com

Преимуществом ИК-спектроскопии для изучения катализаторов является способность предоставлять информацию о природе активных центров, их силе и концентрации. Сила центров обычно коррелирует со сдвигами частоты исследуемых молекул при адсорбции, а концентрация определяется из интенсивности полос, для чего нужно знать коэффициент поглощения ε исследуемых молекул.

Достоинством CO в качестве тестовой молекулы является регулярное изменение частоты ее единственного колебания в электрическом поле катионов непереходных металлов, отражающее силу кислотных центров Льюиса. Однако данные о коэффициенте поглощения адсорбированного CO довольно противоречивы [1]. Цеолиты типа морденита широко используются в катализе и для защиты окружающей среды. В работе [2] количество кислотных центров Льюиса и Бренстеда, а также количество силанольных групп морденитов оценивались по ИК-спектрам адсорбированного CO, в то время как содержание алюминия измерялось по данным ЯМР.

Здесь мы сообщаем о результатах измерений интегральных коэффициентов экстинкции для различных видов CO, адсорбированных на H- и Ag-мордените с молярными соотношениями SiO_2/Al_2O_3 ~15 и 60 соответственно. Сдвиг полосы цеолитных OH-групп H-морденита с ~3620 до примерно 3300 $см^{-1}$ сопровождается ростом полосы адсорбированного CO вблизи 2175 $см^{-1}$. Дальнейшее добавление газа при -196°C приводит к образованию полосы при 2139 $см^{-1}$, что, как мы полагаем, связано с боковыми комплексами с силоксановыми мостиками [3]. Следуя процедуре, описанной в [2], мы измерили количество адсорбированного CO по увеличению давления при поднятии образца со дна ячейки до температуры окружающей среды для H-морденита и 150°C для Ag-морденита. Результирующее значение ε составило 1,77 и 2,0 см/мкмоль для полос 2175 и 2139 $см^{-1}$, соответственно. Для CO, адсорбированного на Ag-мордените интегральный коэффициент поглощения полосы 2190 $см^{-1}$ достигает 8 см/мкмоль, что намного больше, чем у газообразного CO.

Одновременное наблюдение за возмущением полосы OH позволило нам получить значение ε для кислых гидроксилов из объемных измерений количества адсорбированного CO. Это дало значения 5,87 и 30,0 см/мкмоль для полос свободных и возмущенных OH-групп соответственно. Используя полученные таким образом значения, мы уточнили данные, представленные в [2]. Концентрация центров Бренстеда для образца H-морденита, определенная на основе интенсивности OH и новых значений ε, теперь лучше согласуется с данными ЯМР.

УД-1-19

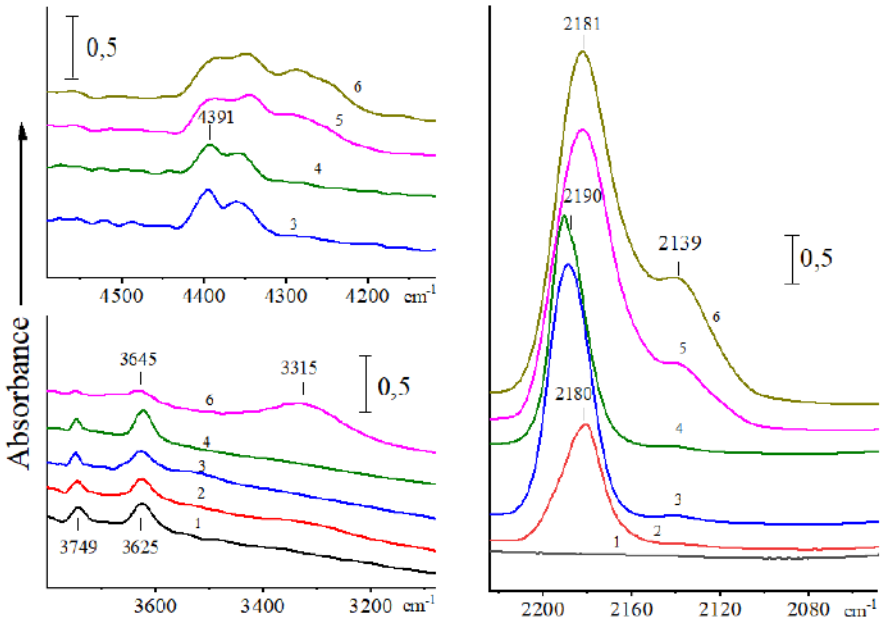


Рис. 1. ИК-спектр Ag-морденита до (1) и после адсорбции порции CO при -196°C (2), кратковременного нагревания до 20 (3) и до 300°C (4), после добавления CO (5) и в присутствии ~1 торр CO при -196°C (6).

В спектре CO, адсорбированного на Ag-мордените, предварительно вакуумированном при 450°C, полосы OH-групп наблюдаемые при 3750 и 3625 $см^{-1}$, в присутствии газообразного CO исчезают, и возникают широкие полосы возмущенных OH-групп при 3645 и 3315 $см^{-1}$. Полоса адсорбированного CO появляющаяся при 2181 $см^{-1}$, после повышения температуры образца смещается до 2190 $см^{-1}$, при этом ее интенсивность увеличивается в 2-3 раза. Наблюдаемое повышение интенсивности может быть объяснено перераспределением молекул, которые десорбируются с OH-групп и связываются с катионами, где коэффициент поглощения значительно выше. Особенностью Ag-морденита является сравнительно высокая интенсивность обертона полосы CO. При понижении покрытия она возрастает, достигая около 44% от интенсивности основного тона при одновременном падении ангармоничности до нуля.

Спектроскопия с переменной температурой позволяет изучать термодинамику поверхностных процессов, например, измерять энтальпию адсорбции CO на мордените. Так, для H-морденита мы получаем значение $\Delta H^0 = 26 \pm 3$ кДж/моль при покрытии около 0,2 от максимального, а для полосы при 2137 $см^{-1}$, не насыщаемой в условиях эксперимента, та же процедура приводит к значению $\Delta H^0 = 21 \pm 2$ кДж/моль.

Благодарности: Исследование финансировалось Российской Федерацией в лице Министерства науки и высшего образования России, соглашение № 075-15-2023-611 от 30 августа 2023 года.

Литература:

[1] E.V. Kondratieva, O.V. Manoilova, A.A. Tsyganenko. // Kinet. Catal., 49 (2008) 451
[2] M.G. Shelyapina, E.A. Krylova, A.S. Mazur, A.A. Tsyganenko, Ya.V. Shergin, E.A. Satikova, V.P. Petranovskii. // Catalysts (MDPI), 13 (2023) 1.
[3] A.A. Tsyganenko, E.V. Kondratieva, V.S. Yanko, P.Yu. Storozhev. // J.Mater.Chem., 16 (2006) 2358.

УД-1-20

Operando исследование селективного окисления метанола в формальдегид на серебре методом PM-IRRAS

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

Формальдегид является важным продуктом органического синтеза и используется в различных химических производствах. Основным способом получения формальдегида является окисление метанола на серебряных катализаторах.

В работе представлены результаты *operando* исследований окисления метанола на монокристаллах серебра Ag(111)и Ag(110) уникальным методом ИК-Фурье спектроскопии отражения-поглощения с модуляцией поляризации ИК-излучения (Polarization-Modulation Infrared Reflection Absorption Spectroscopy, PM-IRRAS).Метод достаточно новый и активно развивается в последние годы во всем мире [1,2]. Использование этого метода открывает новые возможности для проведения *in situ/ operando* исследований механизмов гетерогенных каталитических реакций в широком диапазоне давлений от сверхвысокого вакуума до давления близкого к атмосферному. Модуляция поляризации ИК-излучения позволяет одновременно получать информацию об основных интермедиатах реакции, которые образуются на поверхности металла, а также о продуктах реакции и реагентах в газовой фазе при варьировании температуры, давления и состава газовой смеси [1]. Фактически одновременно записывается спектр поглощения газовой фазы и спектр адсорбированных частиц. В ходе эксперимента модулятор с определенной частотой меняет поляризацию падающего ИК излучения с ***p***-поляризации (вектор электрического поля перпендикулярен поверхности) на ***s***-поляризацию (вектор электрического поля параллелен поверхности) и обратно. При этом электрическое поле падающего инфракрасного излучения при взаимодействии с дипольным моментом молекулы в газовой фазе возбуждает колебания молекулы независимо от поляризации излучения, однако две взаимно перпендикулярные поляризации по-разному взаимодействуют с адсорбированными молекулами на поверхности металлических монокристаллов. Молекулы, адсорбированные на поверхности металлов, могут взаимодействовать только с ***p***-поляризованным излучением, и более того, при этом возбуждаются только те колебания, у которых компонента дипольного момента адсорбированной молекулы перпендикулярна поверхности. Полосы колебаний адсорбированных молекул можно наблюдать в ИК-спектре благодаря усилению сигнала поглощения ***p***-поляризованного ИК-излучения тонким слоем адсорбированных частиц на металлической поверхности при отражении, которое происходит при большом падающем угле падения (скользящий угол 88°)на поверхность. Колебательный спектр адсорбированных частиц на поверхности получается при компенсации сигнала поглощения ИК-излучения

молекулами в газовой фазе, для чего используется соотношение между разностью и суммой сигналов, полученных от ***s***-поляризованного и ***p***-поляризованного ИК-излучения. Соответственно, даже при высоких давлениях близких к атмосферному удается избежать маскирования слабых полос поглощения адсорбированных частиц поглощением газовой фазы. С другой стороны, есть возможность анализировать состав газовой фазы и определять основные продукты изучаемой реакции и конверсию реагентов.

Исследования селективного окисления метанола проводились при парциальном давлении метанола равном 6 мбар в диапазоне температур от 25 до 350°C при варьировании соотношения между метанолом и кислородом на специально разработанной установке [2]. Для записи PM-IRRAS спектров установка оснащена вакуумной камерой подготовки, в которой производится очистка поверхности монокристаллов и ячейки «высокого» давления, используемой в качестве каталитического реактора, соединенной с ИК-Фурье спектрометром VERTEX 80v (Bruker Optic GmbH, Германия). Целью исследования являлось определение основных интермедиатов, образующихся при окислении метанола на поверхности серебра, их реакционной активности и стабильности. Использование монокристаллов с разными структурами поверхности позволило изучить влияние атомного строения катализаторов на его каталитические свойства. Методом PM-IRRAS определены поверхностные интермедиаты и продукты в газовой фазе. В частности, установлено образование карбонатов, блокирующих поверхность в ходе реакции, определена их температурная стабильность. Полученная информация об образованных интермедиатах на поверхности и продуктах в газовой фазе поможет в понимании деталей механизма селективного окисления метанола в формальдегид.

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

Литература:

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

УД-1-21

Палладиевые катализаторы в гидродехлорировании диклофенака: влияние текстуры носителя и его модификации диоксидом циркония

Локтева Е.С., Хачатрян Э.Г., Маслаков К.И., Голубина Е.В., Максимов С.В.
МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
LES@kge.msu.ru

Многие лекарственные средства с трудом поддаются биоразложению и утилизации на очистных сооружениях для питьевой воды, поэтому могут оказывать физиологическое воздействие на живые организмы при ее потреблении. Особо устойчивы хлорированные препараты, например, диклофенак (ДКФ) – распространенное нестероидное противовоспалительное средство [1]. Поэтому необходима разработка методов утилизации таких микротоксикантов, устойчивых в окружающей среде.

В отличие от окислительных методов, в которых могут образовываться хлор, фосген, диоксины и другие более токсичные вещества, гидродехлорирование (ГДХ) позволяет превратить диклофенак в нетоксичный продукт 2-анилинофенилацетат. Наиболее эффективны в ГДХ палладийсодержащие катализаторы, так как палладий легко активирует водород путем диссоциативной адсорбции. Улучшить каталитические свойства можно за счет модернизации свойств носителя палладиевых катализаторов. При очистке водных растворов существенное снижение ущерба окружающей среде может быть достигнуто за счет снижения температуры восстановления палладийсодержащих катализаторов: восстановление в максимально мягких условиях снижает энергозатраты и обеспечивает улучшенный дизайн каталитической установки.

В настоящей работе сравнивали эффективность палладийсодержащих катализаторов (1 масс.% Pd), нанесенных на ZrO_2 [2], упорядоченный мезопористый диоксид кремния (SBA-15, далее обозначен SBA), и два носителя, содержавших одновременно ZrO_2 и SiO_2 – неупорядоченный мезопористый (ZS) [3] и упорядоченный мезопористый (ZrSBA).

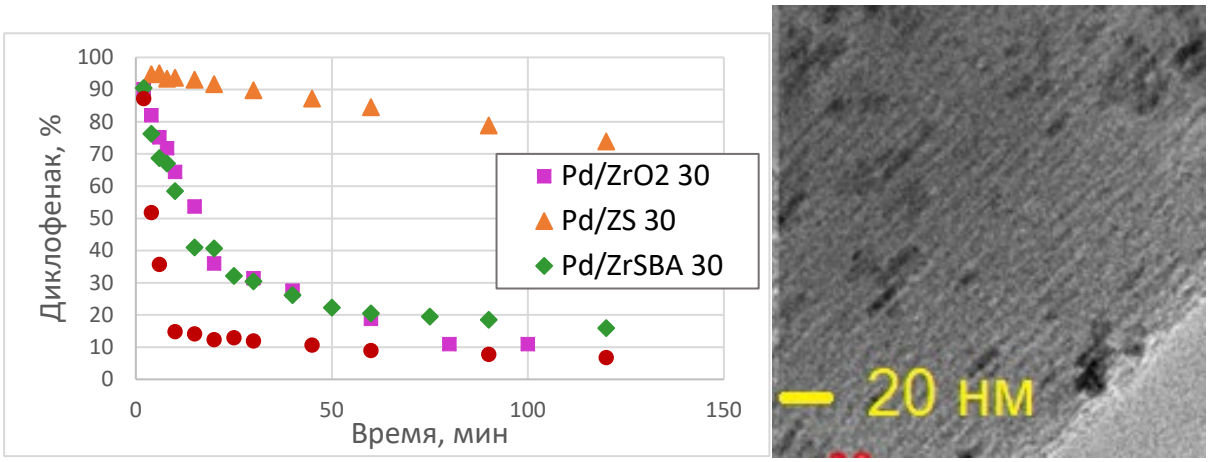


Рис. 1. Слева: ГДХ диклофенака (15 мл, 150 мг/л, 30°C) в присутствии палладиевых катализаторов (0.05 г), восстановленных H_2 в водной среде (30°C, 2 ч). Справа: ПЭМ изображение Pd/SBA.

УД-1-21

Таблица 1. Физико-химические свойства катализаторов

Образец	S_{BET}, $м^2/г$	$d_{пор}$, нм	$Pd^0/(Pd^0+Pd^{2+})$(РФЭС)	Si:Pd (ат.), РФЭС
Pd/SBA	710	6,7	0,99	390
Pd/ZrSBA	610	7,4	0,96	147
Pd/ZrO_2	53	6,3	0,85	-
Pd/ZS	340	3,7	0,49	510

Реакцию ГДХ проводили в периодической системе в стеклянном реакторе с перемешиванием, термостатированием и подачей водорода (0.6 л/ч). Анализ продуктов проводили методом ВЭЖХ с использованием колонки Zorbax SB-C18, УФ-детектора (278 нм) и изократической смеси 0.1М водного раствора муравьиной кислоты и ацетонитрила 50:50 об.). Кинетические кривые, показывающие зависимость конверсии диклофенака от времени реакции на катализаторах, восстановленных в мягких условиях (суспензия в воде, 30°С, 2 ч) показаны на рис. 1 (слева). Видно, что по эффективности катализаторы можно расположить в следующий ряд: Pd/SBA > Pd/ ZrSBA ≈ Pd/ZrO_2 >> Pd/ZS. Детальное исследование катализаторов методами рентгенофазового анализа, низкотемпературной адсорбции азота, РФЭС после восстановления при 30°С, термопрограммированного восстановления водородом (ТПВ), СЭМ-ЭДА и ПЭМ-ЭДА позволило сделать следующие выводы:

- Для всех катализаторов характерна высокая дисперсность палладия (рис. 1, справа);
- Природа носителя влияет на степень восстановления Pd^{2+} в мягких условиях. По данным РФЭС (табл. 1), соотношение $Pd^0/(Pd^0+Pd^{2+})$ на поверхности катализаторов, восстановленных при 30°С, снижается в ряду Pd/SBA > Pd/ZrSBA > Pd/ZS > Pd/ZrO_2, т.е. наиболее активные катализаторы легко восстанавливаются в мягких условиях, что подтверждается данными ТПВ;
- Как видно из соотношений Si:Pd на поверхности (табл. 1), определенных на основе результатов РФЭС, палладий сильно уходит с поверхности при использовании носителя ZS с неупорядоченными порами, содержащего SiO_2. В сочетании с малым размером мезопор это затрудняет активацию реагентов на поверхности палладия. Степень ухода палладия с поверхности заметно ниже для катализатора на SBA и дополнительно снижается при его модификации диоксидом циркония.

Повторные испытания показали значительную стабильность всех катализаторов в условиях реакции.

Таким образом, в работе показано, что использование упорядоченных мезопористых носителей на основе силикагеля обеспечивает хорошие каталитические свойства палладиевых катализаторов в гидродехлорировании диклофенака в водном растворе при 30°С, высокое содержание палладия на поверхности, его способность к восстановлению в очень мягких условиях, и за счет этого снижение потребления энергии.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой Программы развития МГУ (оборудование ПЭМ и РФЭС) и государственной программы 122040600057-3.

Литература:

[1] Vieno N., Sillanpää M. //Environment International. 2014. V. 69. P. 28-39.
[2] Шишова В.В., Локтева Е.С., Максимов Г.С., Маслаков К.И., Каплин И.Ю., Голубина Е.В. // Вестник Московского университета. Серия 2 – химия. 2024. Т. 65. № 3. С. 184-201.
[3] Lokteva E.S., Shishova V.V., Maslakov K.I., Golubina E.V., Kharlanov A.N., Rodin I.A., Vokuev M.F., Filimonov D.S., Tolkachev N.N. // Applied Surface Science. 2023. V. 613. 156022.

УД-1-22

Особенности активации и дезактивация катализатора синтеза углеродных нанотрубок в реакторах аэрозольного CVD

Новиков И.В., Хабушев Э.М., Рогов Ю.П., Красников Д.В., Насибулин А.Г.
Сколковский институт науки и технологии, Москва, Россия
d.krasnikov@skoltech.ru

Благодаря уникальному набору структурных, механических, электронных и оптических свойств углеродные нанотрубки являются перспективным компонентом для применения в различных областях науки и техники: аэрокосмическая промышленность и медицина, функциональные материалы и новые средства связи. Углеродные нанотрубки активно используются для создания конструкционных и композиционных материалов, антистатиков и компонентов батарей, однако их применение в сферах оптоэлектроники, фотовольтаики и медицины требует повышенного уровня контроля. Одной из ключевых особенностей нанотрубок является невозможность их неразрушающего разделения после агломерации. Действительно, теоретически энергия латерального взаимодействия двух нанотрубок может достигать 1000 эВ/мкм.

Химическое осаждение из газовой фазы в аэрозольной среде – уникальный случай стабилцизации дисперсного состояния без носителя – представляют перспективное и актуальное решение проблемы агломерации нанотрубок и открывают путь к созданию новых устройств. В настоящий момент именно на подобном классе установок получаются лидирующие по ключевым характеристикам устройства на основе нанотрубок: прозрачные электроды, компоненты солнечных элементов, ультразвуковые излучатели и т.д. Тем не менее, одним из ключевых барьеров для масштабирования и оптимизации данного процесса является невозможность «фиксации» нанодисперсной аэрозольной частицы для детального исследования механизма. В настоящей работе мы детально рассматриваем подходы по оптимизации введения катализатора в реактор и настройке времени контакта с целью изучения активации, роста [1,2] и дезактивации катализатора [3,4], выявляя наиболее перспективные пути для оптимизации процесса для заданных приложений.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 20-73-10256.

Литература:
[1] E.M. Khabushev et al., Chemical Engineering Journal. 413 (2021) 127475
[2] I. V. Novikov et al. Chemical Engineering Journal 476 (2023) 146527
[3] I. V. Novikov et al. Chemical Engineering Journal 420 (2021) 129869
[4] I. V. Novikov et al. Carbon 218 (2024), 118670

УД-1-23

Низкотемпературная активация промышленных кобальт-цеолитных катализаторов синтеза Фишера–Тропша

Грязнов К.О., Синева Л.В., Асалиева Е.Ю., Митберг Э.Б., Мордкович В.З.
Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Москва, Троицк, Россия
gryaznovkirill@tisnum.ru

Синтез Фишера–Тропша (СФТ) — гетерогенно-каталитический процесс, который является альтернативным источником экологически чистого топлива и/или химических веществ [1]. На активность и селективность катализаторов на основе кобальта в СФТ влияют многие параметры, в том числе структурные характеристики активных центров, например: состав поверхности, геометрическая морфология, структурная стабильность, дисперсность и восстанавливаемость активных частиц кобальта. Активация является ключевым этапом создания и воздействия на активную фазу, а именно на кристаллографическую структуру частиц металлического кобальта [2].

В последние годы было разработано и синтезировано множество катализаторов СФТ на основе кобальта, которые обеспечивают хорошие каталитические показатели при тестировании в лабораторном масштабе. Некоторые из них оказались пригодными для промышленного использования и вступили в пилотную или даже промышленную стадию внедрения. К таким катализаторам относится и ИНФРА S2 — кобальтовый на композитном цеолит-графитовом носителе [3]. В [2] указано, что этот катализатор требует для своей активации температуры 400°C, как и многие другие кобальтовые катализаторы. Однако это может вызывать проблемы при промышленной эксплуатации.

Катализатор ИНФРА S2 представляет собой сложную многокомпонентную систему, содержащую, помимо кобальта, графит в качестве теплопроводящей добавки, цеолит в качестве источника дополнительных активных центров и оксид алюминия в качестве связующего. Активный металл (кобальт) при нанесении может расположится и на графите, и на цеолите, и на связующем. Очевидно, что свойства носителя оказывают значительное влияние на процесс восстановления [4], однако взаимодействие компонентов композита между собой может приводить к непропорциональному вкладу в общую степень восстановления.

Таким образом, цель работы — определение минимально возможной температуры для обеспечения достаточной степени восстановления для достижения необходимых показателей СФТ. Поскольку недостаточность температуры можно компенсировать увеличением длительности обработки водородом, будет исследовано влияние продолжительности активации.

Гранулы катализатора ИНФРА S2 (1,5×2 мм) в количестве 2,5 см^3 (1,8–1,9 г) восстанавливали водородом (скорость подачи — 3000 ч$^{-1}$)в проточном реакторе при 325, 350, 380, 400, 425, 450 и 475°C. Длительность обработки водородом изменяли от 1

до 6 ч. Степень восстановления Co определяли волюмометрически по количеству H_2, выделившегося при титровании концентрированной серной кислотой. СФТ проводили в непрерывном режиме (600 ч) и режиме пуск-остановка, повышая температуру со 170 до 250°C с шагом 3–10°C/мин и скорость подачи газа (H_2/CO=2) с 1000 до 4000 или 6000 $ч^{-1}$. Состав исходного газа и продуктов синтеза определяли хроматографически.

На рис.1а приведена зависимость степени восстановления Co от температуры при фиксированной длительности обработки водородом (1 ч), из которой видно, что количество металлического Co увеличивается с ее повышением, причем в диапазоне 325–400°C эта зависимость характеризуется меньшим углом наклона, чем в диапазоне 400–475°C. В пилотных испытаниях катализатор ИНФРА S2 восстанавливали при 380°C, а в лабораторных экспериментах — при 400°C. Удельная активность катализатора достигала 70 мкмоль$_{CO}$/(г$_{Co}$·с) в первом случае и 100 мкмоль$_{CO}$/(г$_{Co}$·с) — во втором, обеспечивая производительность по углеводородам C_{5+} 450 и 650 г/(кг$_{кат}$·ч) соответственно. При этом согласно рис. 1а степень восстановления Co составляла всего 16–20%.

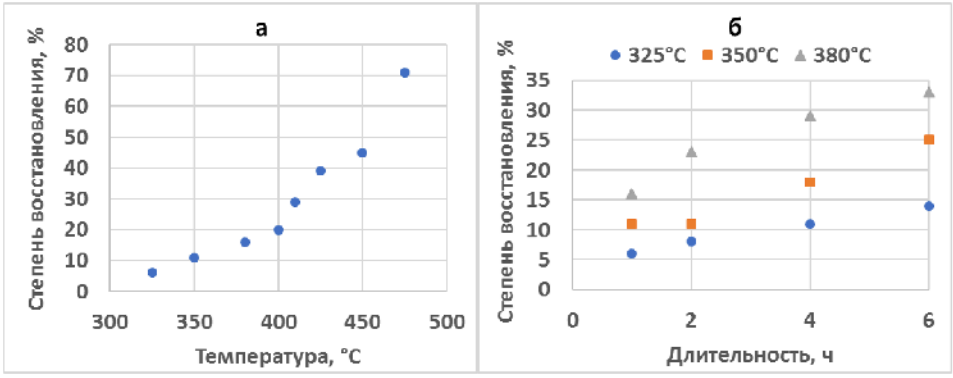


Рис. 1. Влияние температуры (а) и длительности (б) активации водородом

Увеличение длительности активации с 1 до 6 привело к повышению степени восстановления Co (рис. 1б): например, при 325°C она возросла с 6 до 14%, что сравнимо с 16–20%, полученными для активно работающих катализаторов. Поэтому были проведены пилотные испытания катализатора ИНФРА S2, активированного при 325°C в течение 6 ч. При тестировании этого образца в СФТ была достигнута удельная активность и производительность по углеводородам C_{5+} и 500 г/(кг$_{кат}$·ч) соответственно.

Таким образом, показано, что для эффективной работы промышленного катализатора ИНФРА S2 достаточно достигнуть степени восстановления Co 15–20%. Условия достижения этих величин относительно мягкие: давление 0,1 МПа, температура 325°C и скорость подачи водорода 3000 $ч^{-1}$.

Литература:

[1] Cheng K. et al. // Chapter Three - Advances in Catalysis for Syngas Conversion to Hydrocarbons, Editor(s): Chunshan Song, Advances in Catalysis. Academic Press: 2017. V. 60. P. 125-208.
[2] Ducreux O. et al. // Rev. IFP. 2009. V. 64. P. 49-62.
[3] Мордкович В.З. и др. Пат. РФ № 2685437C2, 2019.
[4] Shiba N.C., Liu X., Yao Y. // Reactions. 2023. V. 4. P. 420–431.

УД-1-24

Синтетический опал как носитель для платиносодержащих катализаторов окисления CO

Еуров Д.А.,[1] Курдюков Д.А.,[1] Шилина М.И.,[2] Удалова О.В.,[3] Веселов Г.Б.,[4] Ведягин А.А.[4], Ростовщикова Т.Н.[2]

1 – Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия
2 – Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия
3 – ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия
4 – Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия
mish@kinet.chem.msu.ru

Макропористые трехмерно-упорядоченные материалы на основе аморфных частиц SiO_2 субмикронного размера, так называемые синтетические опалы, декорированные оксидами Co и Ce, по своей эффективности в окислении CO значительно превосходили аналогичные образцы на микро- и мезопористых кремнеземах [1-3]. В настоящей работе опалоподобные кремнеземы (Si_{op}), наполненные оксидами Co и Ce, использовали для синтеза высокодисперсных Pt катализаторов. Опаловую матрицу получали из водной суспенции макропористых частиц SiO_2 (Si_{op}) диаметром около 800 нм с последующим отжигом при 800˚C и вводили оксиды кобальта (7 масс.%) и церия (6 масс%) как описано ранее [3]. Платину (0.2 масс. %) наносили методом пропитки, используя H_2PtCl_6 в качестве прекурсора, с последующим восстановлением водородом при 300°C. Также получали монометаллические образцы сравнения. Каталитические свойства полученных образцов Pt/Si_{op}, $PtCo/Si_{op}$ и $PtCe/Si_{op}$ сопоставлены в окислении CO, проводимом в трех разных режимах: в инертной атмосфере (1 % CO, 1% O_2, 98% He), в избытке H_2 (1% CO, 1% O_2, 49% H_2, 49% He) и в реакционной смеси (14 % O_2, 0.15 % CO, 30 м.д.CH_4, 40 м.д. C_3H_6, 10 м.д $C_6H_5CH_3$, 100 м.д. NO, N_2 – баланс), моделирующей состав выхлопных газов автомобилей. В последнем случае испытания проводили в нескольких циклах нагрева/охлаждения при последовательном нагреве до 1000°C в режиме форсированного термического старения (ФТС) [4].

По данным ПЭМ и РФЭС, катализаторы $PtCo/Si_{op}$ и $PtCe/Si_{op}$ содержали только атомарно-диспергированную Pt, в отличие от Pt/Si_{op}, где присутствовали достаточно крупные частицы платины размером около 10 нм. Причем образцы $PtCo/Si_{op}$ и Pt/Si_{op}, включали преимущественно металлическую платину ($E_{св}$ =71.5 эВ), а в образце $PtCe/Si_{op}$ сохранялось около 60% окисленных состояний Pt с величинами $E_{св}$ равными 72.5 и 73.4 эВ. Co и Ce на поверхности кремнезема присутствовали в двух состояниях в соотношениях Co^{2+}/Co^{3+}=5 и Ce^{4+}/Ce^{3+}=8. Каталитические свойства полученных материалов сильно различались в зависимости от состава реакционных смесей и условий испытаний. Это наглядно демонстрируют данные таблицы 1. Видно, что использование опала, декорированного оксидами, улучшает каталитические свойства платины в инертной среде и в смесях с водородом. Катализатор $PtCe/Si_{op}$ обеспечил

100% конверсию CO уже при 70°C в инертной атмосфере. В избирательном окислении CO в смеси с водородом (PROX) конверсия CO на образце PtCo/Si_{op} достигала 100% при 90°C, в то время как для PtCe/Si_{op} максимальная конверсия CO в PROX не превышала 90 %. Для Pt/SiO_2 100% конверсия CO в PROX получена лишь при 190°C.

Таблица 1. Сравнение температур 50% конверсии CO (T_{50}) в различных условиях

Образец	T_{50} (°C) в условиях			
	Инертная атмосфера	Смесь с водородом	Смесь с углеводородами, ФТС	
			3 цикл (T=320)	11 цикл (T=1000)
Pt/Si_{op}	195	165	184	220
PtCo/Si_{op}	130	<50	218	252
PtCe/Si_{op}	<50	60	233	228

Неожиданным оказалось снижение каталитической способности образцов PtCo/SiO_2 и PtCe/SiO_2 в присутствии углеводородов. При этом самое высокое значение T_{50} получено для церий-содержащего образца, однако его существенным отличием от остальных систем оказалась высокая стабильность в условиях ФТС. В циклических испытаниях при постепенном повышении температуры от 320 до 1000 °C величина T_{50} практически не изменилась. В тех же условиях значения T_{50} для Pt/Si_{op} и PtCo/Si_{op} заметно увеличились. Результаты проведенных исследований показали возможность использования синтетического опала для синтеза катализаторов с пониженным содержанием платины. Наиболее перспективным для низкотемпературного окисления CO представляется использование опала, декорированного оксидом церия. Такие образцы также характеризуются повышенной устойчивостью в условиях высокотемпературных испытаний. Введение в структуру опала оксида кобальта представляется целесообразным для проведения избирательного окисления CO в присутствии водорода. Наблюдаемые особенности поведения образцов в реакционных смесях разного состава сопоставлены с различиями их строения и реконструкцией поверхности катализаторов в условиях процесса.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственных заданий ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН (№ 0040-2024-0017); МГУ имени М.В. Ломоносова (№ АААА-А21-121011590090-7); ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семенова РАН (№ 122040500058-1) и ИК СО РАН (FWUR-2024-0034). Использовано оборудование, приобретенное по Программе развития МГУ имени М.В. Ломоносова

Литература:

[1] Eurov D.A., Rostovshchikova T.N., Shilina M.I. et al. // Appl. Surf. Sci. 2022. V. 579. 152121.
[2] Ростовщиковаа Т.Н., Еуров Д.А., Курдюков Д.А. и др. // Ж. физ. Хим. 2023. Т. 97. С. 1312.
[3] Eurov D.A, Shilina M.I., Rostovshchikova T.N. et al. // Surf.Inter. 2024. V. 52. 104839.
[4] Ilyina E.V., Bedilo A.F., Veselov G.B. et al. // Gels. 2022. V. 8. 809.

УД-1-25

Никель и кобальт содержащие катализаторы на основе слоистых двойных гидроксидов для процесса разложения аммиака

Фёдорова З.А.[1], Борисов В.А.[2], Герасимов Е.Ю.[1], Пахарукова В.П.[1], Шляпин Д.А.[1], Снытников П.В.[1]

1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

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

sabirova@catalysis.ru

Водород в настоящее время рассматривают как перспективную и привлекательную альтернативу традиционному топливу, тем не менее, потенциал «водородной экономики» в настоящее время ограничивается сложностью безопасного хранения и транспортировки водорода. С этой точки зрения аммиак рассматривается как один из перспективных носителей водорода из-за его высокого содержания в молекуле аммиака (17,6 мас.%), налаженной инфраструктуры по производству и транспортировке, а также отсутствию углерод содержащих компонентов. На данный момент наиболее активными катализаторами процесса получения водорода путем разложения аммиака являются рутений содержащие катализаторы [1], однако его стоимость и дефицит препятствуют широкому их использованию. Данная проблема послужила поводом для исследований в области развития альтернативных катализаторов на основе более доступных, неблагородных металлов, таких как железо, кобальт и никель [1].

Таким образом, целью работы является изучение особенностей формирования никелевых и никель-кобальтовых катализаторов $Ni_xCo_yMg_zAl_2$, полученных на основе слоистых двойных гидроксидов (СДГ), а также исследование их каталитических свойств в процессе получения водорода путем разложения аммиака.

Катализаторы были получены методом соосаждения из растворов соответствующих нитратов с последующей сушкой и прокаливанием при температуре 600˚C в течение 5 ч. Полученные катализаторы имели следующий состав: $Co_yNi_{(1-y)}Mg_4Al_2$-HT (y = 0.25-1).

Катализаторы были исследованы рядом физико-химических методов (РФА, ПЭМ, EDX, НАА, ТГА, ТПВ, хемосорбция CO). По данным РФА дифракционная картина для всех образцов, высушенных при 100˚C, соответствуют фазе СДГ со структурой гидроталькита. Дифракционная картина образцов, прокаленных при 600˚C, свидетельствует о формировании фазы, характерной для оксида с кубической структурой типа NaCl. Кроме того, данные РФА свидетельствуют о формировании в образце плохо окристаллизованной оксидной фазы со структурой шпинели и/или наноструктурированных частиц. Дифракционная картина для всех восстановленных образцов (700˚C, H_2) свидетельствует о формировании частиц металлического Ni и/или Co. Кроме того, в образцах сохраняется фаза магний-обогащенного смешанного оксида.

В соответствии с данными метода низкотемпературной адсорбции азота, удельная поверхность образцов, прокаленных при температуре 600°C, равна 179.8-209.1 $м^2/г$. По

данным метода ПЭМ ВР, металлические частицы равномерно распределены на поверхности катализатора (рис.а,б).

Активность восстановленных катализаторов $Ni_xCo_yMg_zAl_2$ (700°C, H_2) была исследована в процессе разложения аммиака (p = 1 атм, T = 500-700°C, скорость потока аммиака 60-100 мл/мин, $m_{кат}$ = 0.05 г). Было установлено (рис.в), что активность катализатора $Co_{0.5}Ni_{0.5}Mg_4Al_2$-HT превышает активность монометаллических образцов (конверсия аммиака и производительность по H_2 составили 98.8 % и 78.6 ммоль/($г_{кат}$·мин), соответственно), что можно объяснить синергетическим эффектом между Ni и Co, по-видимому, вследствие специфического расположения атомов. Ресурсные испытания показали, что на протяжении всего периода испытаний в процессе разложения аммиака (~ 40 ч) активность катализатора $Co_{0.5}Ni_{0.5}Mg_4Al_2$-HT оставалась стабильной.

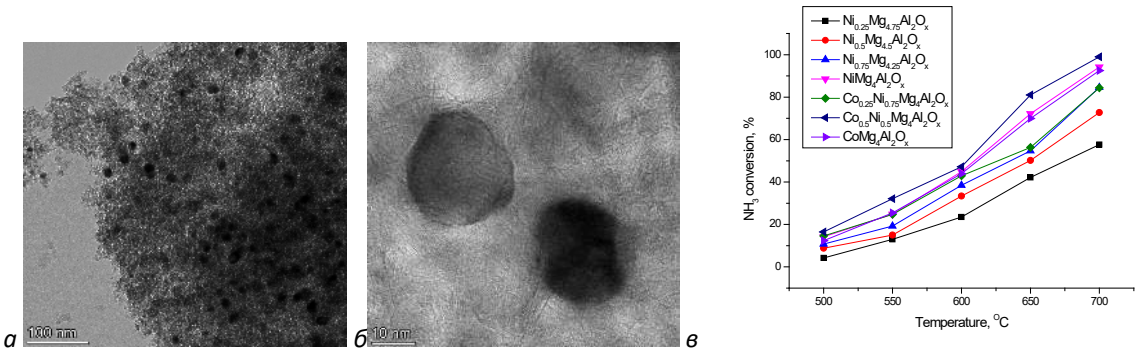


Рис. Снимки ПЭМ для восстановленных катализаторов (H_2, 700°C): (а) $NiMg_4Al_2$-HT, (б) $Co_{0.5}Ni_{0.5}Mg_4Al_2$-HT; влияние температуры реакции на величину конверсии аммиака на катализаторах $Ni_xCo_yMg_zAl_2$-HT (700˚C, H_2) (GHSV 72000 h^{-1}) (в).

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект FWUR-2024-0033.

Литература:

[1] J.C. Ganley, F.S. Thomas, E.G. Seebauer, R.I. Masel, A priori catalytic activity correlations: the difficult case of hydrogen production from ammonia, Catal. Letters. 96 (2004) 117–122.

УД-1-26

Эффективное получение водорода из муравьиной кислоты на нанесенном палладиевом катализаторе: влияние носителя

Подъячева О.Ю., Коробова А.Н., Яшник С.А., Свинцицкий Д.А., Стонкус О.А., Соболев В.И., Хайрулин С.Р., Пармон В.Н.
Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
pod@catalysis.ru

В настоящее время каталитическая реакция разложения муравьиной кислоты (МК) привлекает пристальное внимание исследователей в связи с необходимостью разработки новых эффективных способов хранения и получения водорода [1]. В этой реакции в качестве катализатора наиболее часто используют палладий, а в качестве носителя – различные углеродные материалы. Известно, что свойства углеродных носителей влияют на дисперсность нанесенного металла и его электронное состояние и, в результате, определяют активность и селективность катализатора. В работе проведено исследование влияния свойств азот-содержащих углеродных нанотрубок на каталитические характеристики нанесенного палладия в газофазной реакции разложения МК.

В качестве носителей были использованы азотсодержащие углеродные нанотрубки, полученные методом CCVD (c-УНТ), азот-содержащие углеродные нанотрубки, полученные постобработкой аммиаком окисленных различными способами УНТ (p-N-УНТ-1 и p-N-УНТ-2) и для сравнения углеродные нанотрубки (УНТ). Синтезированные материалы были детально исследованы методами ПЭМ, HAADF-STEM, РФЭС, СКР, ИК-спектроскопии, БЭТ, HCN-анализа. Было показано, что способ введения азота в углеродные нанотрубки определяет распределение (равномерное или поверхностное) азотных центров в материале, их количество (0.3 - 4.9 ат.%) и тип (пиридиноподобные, графитоподобные, пиррольные или в составе аминных групп).

Активность и селективность нанесенных палладиевых катализаторов (1%Pd) в реакции разложения МК в зависимости от носителя возрастает в последовательности УНТ < p-N-УНТ-2 (0.3 ат.%N) < c-N-УНТ (4.9 ат.%N) << p-N-УНТ-1 (2.3 ат.%N), рис. 1. Значение скорости реакции в единицах TOF при 125°C увеличивается от 216 до 1584 час$^{-1}$, а селективность от 92 до 99.4%, что соответствует уменьшению концентрации CO в 10 раз.

Метод HAADF-STEM показал, что в наиболее активных катализаторах 1%Pd/c-N-УНТ и 1%Pd/p-N-УНТ-1 дисперсность палладия одинаковая, палладий присутствует в виде наночастиц размером 1 нм и множества изолированных атомов. С помощью методов РФЭС и ИК-спектроскопии установлено, что значительное различие в активности этих катализаторов определяется различиями в электронном состоянии палладия и химическом составе поверхности катализаторов. Формирование в

катализаторе 1%Pd/p-N-УНТ-1 наночастиц палладия с увеличенной электронной плотностью на графитоподобных азотных центрах p-N-УНТ-1 ($Pd^{\delta-}$-N_Q, $E_{св}$ Pd 3d 335.5 эВ) и присутствие на углеродной поверхности доминирующих аминных групп (NH_2) способствуют увеличению значения TOF в 7 раз при 70°C по сравнению с 1%Pd/c-N-УНТ. В катализаторе 1%Pd/c-N-УНТ палладий в составе наночастиц находится в стандартном металлическом состоянии (Pd^0, $E_{св}$ Pd 3d 335.8 эВ), а поверхностные аминные группы отсутствуют.

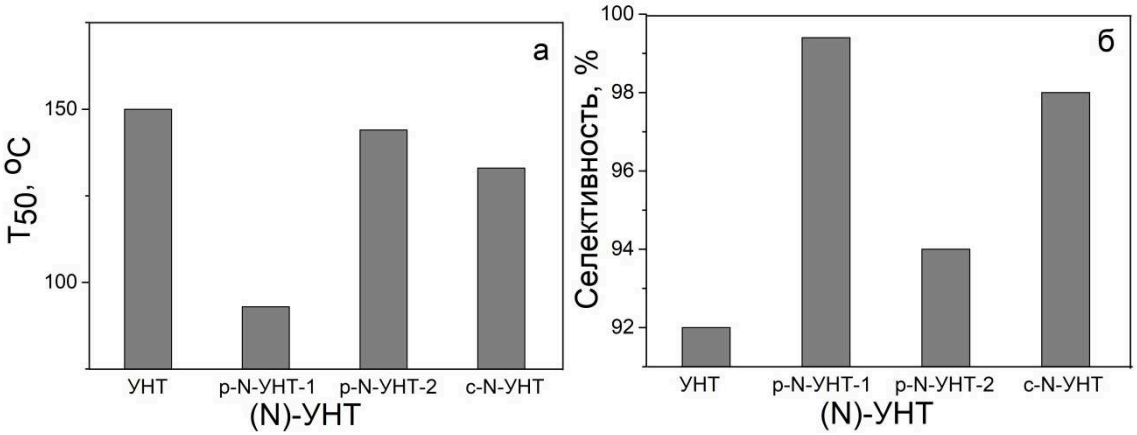


Рис. 1. Температура 50% конверсии МК (а) и селективноть по водороду при 50% конверсии (б) на 1%Pd/C катализаторах. Состав смеси 5 об.% HCOOH/He.

На основании полученной зависимости скорости реакции от присутствия в катализаторе $Pd^{\delta-}$-N_Q активных форм и поверхностных аминных групп сделан вывод, что газофазная реакция разложения МК протекает по формиатному механизму, аналогично реакции разложения МК в жидкой фазе. При реализации данного механизма аминные группы способствуют разрыву связи O–H в молекуле МК с образованием промежуточного формиат-иона, а $Pd^{\delta-}$-N_Q активные формы инициируют разрыв C–H в промежуточном продукте $HCOO^-$. Полученные значения энергии активации на катализаторах 1%Pd/p-N-УНТ-1 (39 кДж/моль) и 1%Pd/c-N-УНТ (57 кДж/моль) подтверждают этот вывод.

Продемонстрирована стабильная работа катализатора 1%Pd/p-N-УНТ-1 в проточном режиме в течение 10 часов с производительностью по водороду 200 л $H_2/г_{Pd} \cdot ч$ и селективностью 99.4%. Показана эффективность этого катализатора в жидкофазной реакции разложения МК при 50°C с селективностью по водороду 100%.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках государственного задания ИК СО РАН (проект FWUR-2024-0033) и при частичной финансовой поддержке РНФ (проект № 17-73-30032).

Литература:

[1] C. Wang C, Astruc D. // Chem. Soc. Rev. 2021. Т.50. С. 3437–3484.

УД-1-27

Pd и Pt катализаторы с пониженным содержанием металлов для полного и селективного окисления CO

Ростовщикова Т.Н.[1], Шилина М.И.[1], Кротова И.Н.[1], Гуревич С.А.[2], Явсин Д.А.[2], Удалова О.В.[3], Веселов Г.Б.[4], Ведягин А.А.[4]

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

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

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

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

rtn@kinet.chem.msu.ru

Катализаторы на основе Pd и Pt обладают высокой активностью в окислении CO, углеводородов и целого ряда опасных загрязнителей окружающей среды. Решение задачи снижения содержания благородных металлов в катализаторах требует разработки специальных методов синтеза низкопроцентных каталитических систем и контроля их состояния в условиях длительного высокотемпературного воздействия. Целью настоящей работы является сравнительный анализ строения и каталитического поведения Pd и Pt катализаторов с содержанием металлов от 0.01 до 0.2 вес. %, полученных химическим синтезом и с использованием лазерного электродиспергирования (ЛЭД). Важным достоинством метода ЛЭД является возможность формирования плотных «корочковых» покрытий, состоящих из отдельных монодисперсных наночастиц даже при многослойном заполнении поверхности носителя [1]. Такие катализаторы обладают повышенной активностью во многих окислительно-восстановительных процессах, включая окисление CO и CH_4 [2,3].

Строение Pd и Pt катализаторов на основе оксида алюминия и цеолитов изучено методами низкотемпературной адсорбции азота, ПЭМ, РФЭС и ИК спектроскопии. Катализаторы ЛЭД включают монодисперсные частицы металлов размером 2 нм, однако глубина их проникновения в объем носителя и электронное состояние металла сильно зависит и природы носителя (Табл. 1). Наночастицы Pd и Pt, нанесенные методом ЛЭД на Al_2O_3, находятся на внешней поверхности носителя и сохраняют преимущественно металлическое состояние. На цеолитах наночастицы в значительной степени проникают в поровое пространство и включают дополнительно высокодисперсные оксиды металлов. Катализаторы, полученные методом пропитки с последующим восстановлением, содержат металлические наночастицы (< 4нм), равномерно распределенные по всему объему носителя.

Окисление CO проводили в трех различных режимах: в инертной атмосфере (1 % CO, 1 % O_2, 98 % He), в реакционных смесях (CO, CH_4, C_3H_4, $C_6H_5CH_3$, NO, O_2, N_2) в высокотемпературных условиях, моделирующих работу трехмаршрутных катализаторов, и в селективном окислении CO в избытке водорода (1 % CO, 1 % O_2, 49 % H_2, 49 % He). Данные табл. 1 показывают, что в инертной атмосфере лучшим носителем для наночастиц Pd и Pt оказался цеолит ZSM-5. Увеличение содержания металла и соотношения Si/Al по-разному отражается на каталитических свойствах, что связано с

различиями в характере распределения частиц Pd и Pt на поверхности цеолита и электронном состоянии металлов. Наилучшая активность наблюдается для образцов с оптимальным соотношением $Me/MeO_x \approx 1.6$. Наличие преимущественно только металлической или окисленной формы менее благоприятно для процесса окисления.

*Таблица 1. Состав катализаторов, электронное состояние металла по данным РФЭС и температура 10% конверсии CO в инертной атмосфере для образцов ЛЭД и химически синтезированного 0.1Pd**

% Me	Носитель	S_{BET}, $м^2/г$	T_{10}, °C	Me^0	MeO_x	Me/Al(Si)
0.01Pd	BEA (19)	670	195	3	97	0.1
0.01Pd	Al2O3	160	170	95	5	2.5
0.1Pd*	Al2O3	133	130	100	-	<0.01
0.01Pd	ZSM-5 (15)	422	108	62	38	0.7
0.03Pd	ZSM-5 (28)	490	180	95	5	0.8
O.02Pt	Al2O3	150	237	91	9	1.8
0.01Pt	ZSM-5 (15)	428	200	36	64	0.04
0.05Pt	ZSM-5 (28)	480	155	61	39	0.22

Однако в реакционных условиях в режиме форсированного термического старения образцы на цеолите ZSM-5 по стабильности уступают катализаторам на оксиде алюминия. Для катализатора $0.03Pd/Al_2O_3$ (ЛЭД) при термообработке до 1000°C падение температуры 50% конверсии составило всего 17°C, в то время как для химически синтезированного аналога и образца ЛЭД на ZSM-5 эти величины достигли 120 и 160°C [4,5]. Наличие сорбционных эффектов на кривых конверсии CO для катализаторов на ZSM-5 свидетельствует о повышении адсорбционной емкости материала по отношению к углеводородам при миграции палладия в каналы цеолита при 600°C.

Pt катализаторы, приготовленные методом ЛЭД, по эффективности удаления CO из смеси с H_2 значительно превосходят химически синтезированные аналоги. Использование 0.05Pt/ZSM-5 позволяет селективно окислять CO при температуре 130°C, а введение небольших добавок наночастиц Pt на поверхность цеолита, предварительно модифицированного Co, расширяет диапазон селективного окисления CO от 50 до 130°C [6]. Совокупность приведенных данных демонстрирует преимущества техники ЛЭД для синтеза катализаторов с низким содержанием благородных металлов.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке Программы развития МГУ.

Литература:

[1] Ростовщикова Т.Н., Локтева Е.С., Шилина М.И. и др. // Журн. Физ. Хим. 2021. Т.95. С. 348-373.
[2] Ростовщикова Т.Н., Николаев С.А., Кротова И.Н. и др. // Известия АН. Серия хим. 2022. Т. 71. С. 1179-1193.
[3] Шилина М.И., Кротова И.Н., Максимов С.В. и др. // Известия АН. Серия химическая. 2023. Т.72, С. 1518-1532.
[4] Rostovshchikova T.N., Shilina M.I., Gurevich S.A. et al.//Materials. 2023. V. 16, 3501.
[5] Rostovshchikova T.N., Shilina M.I., Maslakov K.I. et al. Materials. 2023. V.16, 4423.
[6] Shilina M.I., Krotova I.N., Nikolaev S.A. et al. // Hydrogen. 2023. V.4.P. 154-173.

УД-1-28

Детализация механизма реакции SCR-CO на OMS-2 катализаторах, модифицированных переходными металлами, методом ИК-спектроскопии in situ

Блинов Е.Д., Водянкина О.В., Ежов Д.М.
Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия
egir.blinov@gmail.com

В современном мире остро стоит проблема загрязнения окружающей среды. Бурное развитие промышленности влечет за собой все более активное использование ископаемого топлива для автомобилей, электростанций и т.д. При сгорании топлива, в воздух попадает огромное количество загрязнителей, таких как органические соединения (ЛОС), CO, NOx, взвешенных частиц сажи и др., которые могут нанести серьезный вред природе и здоровью человека [1]. Перспективными катализаторами для селективного восстановления NOx, в том числе в присутствии CO, являются системы на основе MnO_2 со структурой OMS-2, благодаря их смешанной валентности марганца и термической устойчивости [2]. В литературе описаны подходы модификации структуры OMS-2 введением различных металлов, например, ионов Ce, которые известны своим легким окислительно-восстановительным переходом [3]. Также, из литературы известно, что введение Cu значительно улучшает каталитические свойства OMS-2 в реакции SCR-CO [4]. Однако, механизм реакции SCR-CO на Cu-содержащих катализаторах на основе OMS-2, модифицированных, в том числе, ионами Ce и Fe, остаётся малоизученным.

Целью данной работы является детализация механизмов взаимодействия реагентов – CO и/или NO – с поверхностью медьсодержащих катализаторов на основе Ce или Fe-модифицированных OMS-2 методом ИК-спектроскопии in situ.

В работе были исследованы Cu-содержащие катализаторы, приготовленные на основе OMS-2 в качестве носителя. Синтез OMS-2 проводился методом соосаждения из растворов $KMnO_4$ и $Mn(NO_3)_2$ с последующей ГТО при 120 °C в течение 12 ч. Металлы-модификаторы вносились непосредственно на стадии соосаждения в виде нитратных солей в качестве прекурсоров. На полученные образцы [Me]-OMS-2 наносилась медь методом пропитки по влагоемкости из раствора нитрата меди. Теоретическое содержание Cu составило 4 % масс.

Приготовленные образцы катализаторов исследовали комплексом методов, включая низкотемпературную сорбцию азота, рентгенофлуоресцентный анализ (РФлА), рентгенофазовый анализ (РФА), КР спектроскопию, термопрограммируемое восстановление (ТПВ-H_2, ТПВ-CO), просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ), рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС). Каталитическую активность полученных катализаторов исследовали в процессе SCR-CO в проточном реакторе со

стационарным слоем катализатора в интервале температур 100-350 °C. Механизм взаимодействия NO и/или CO с поверхностью полученных катализаторов изучали методом ИК спектроскопии in situ с применением ячейки “Praying mantis” (Harrick, USA) в интервале температур 100-350 °C.

Анализ каталитических данных полученных Cu-содержащих катализаторов показал, что Ce-модифицированный OMS-2 проявляет лучшую каталитическую активность по конверсии CO среди изученных образцов. При этом все Cu-содержащие образцы показали сравнимую конверсию NO. Fe-модифицированный катализатор достиг 100 % конверсии уже при 200 °C, а Ce-содержащий и немодифицированный образцы при 250 °C. Образцы Cu/Ce-OMS-2 и Cu/Ce-OMS-2 показали лучшую селективность по N_2 (100% селективность при 300 °C для обоих), особенно в низкотемпературной области, по сравнению с катализатором Cu/OMS-2.

Исследование образцов OMS-2 и Cu/OMS-2 методом ИК-спектроскопии показало, что основными формами адсорбции NO и CO на поверхности являются молекулы линейного нитрита и монодентатного карбоната соответственно. При этом образование карбоната происходит только при температуре от 300 °C, что соответствует данным ТПВ-CO, так как происходит частичное восстановление марганца на поверхности. Интенсивность полос поглощения адсорбированных нитритов и нитратов падает с ростом температуры, что может свидетельствовать о их десорбции по пути взаимодействия с газообразными реагентами и/или с соседними кислородными вакансиями на поверхности катализаторов. Для Cu/OMS-2 на ИК-спектрах наблюдались более глубокие полосы поглощения по сравнению с OMS-2, что может свидетельствовать о большем количестве активных центров для адсорбции реагентов.

В докладе будет обсуждено влияние модифицирующих катионов Fe/Ce в составе носителя OMS-2 на механизм превращения реагентов (NO и/или CO) на поверхности, в том числе методом ИК-спектроскопии диффузного отражения в режиме *operando* с использованием многокомпонентного газоанализатора для изучения каталитических характеристик образцов.

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

Литература:

[1] Levy R. J. // Neurotoxicology and teratology, 2015, 49, 31-40.
[2] Ni C. et al. // Chemosphere, 2020, 250, 126211.
[3] T. S. Kharlamovaa, V.A. Verkhov, E.V. Kulchakovskaya, V.A. Svetlichnyi, F.J. Cadete Santos Aires, P. Bargiela, O.V. Vodyankina // J. Alloys and Compounds, 2022, 917, 165504.
[4] Li Yun et al. // Applied Catalysis A: General, 2017, 530, 1-11.

УД-1-29

Окислительное обессеривание углеводородных фракций гипохлоритом натрия в присутствии гетерогенных катализаторов

Геворгян К.П., Анисимов А.В.
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
knargevorgyan@yandex.ru

К современным моторным топливам предъявляются строгие требования, которые регулируются экологическими стандартами. Одним из ключевых параметров в указанных стандартах является содержание общей серы, из-за того, что выбросы сернистого газа, образующегося при сгорании серосодержащих соединений, оказывают значительное негативное воздействие на окружающую среду: токсичное воздействие на биосферу, причина кислотных дождей, парниковый эффект и т.д. В промышленности для снижения содержания серы используют метод гидроочистки, требующей высоких капитальных затраты. Чтобы снизить нагрузку на процесс гидроочистки, а также обеспечить небольшим НПЗ возможность очистки нефтепродуктов от серы, разрабатываются альтернативные безводородные методы.

Одним из таких методов является окислительное обессеривание, в котором путем сочетания различных окислителей и катализаторов достигают ультранизких значений серы с минимальным образованием отходов и низкими капитальными затратами. В последнее время интерес представляет применение не только регенерируемых катализаторов, но и регенерируемых окислителей. Известно, что гипохлорит натрия можно регенерировать *in situ* в реакционной среде путем электролиза[1]. Однако применение чистого гипохлорита натрия может привести к протеканию побочных процессов образования хлорорганических соединений[2]. Исходя из этого, ключевую роль играет разработка катализаторов, позволяющих проводить процесс окисления гипохлоритом натрия в возможно более мягких условиях с целью минимизации побочных процессов.

В данной работе впервые проведено исследование процесса окислительного обессеривания гипохлоритом натрия в присутствии катализаторов, содержащих оксиды переходных металлов: молибдена, вольфрама, ванадия. Детально изучено влияние соотношения окислитель : катализатор на конверсию ДБТ и показано, что ванадийсодержащие катализаторы намного лучше работают в избытке окислителя и при высоком исходном содержании серы в сырье по сравнению с молибденсодержащими аналогами.

УД-1-29

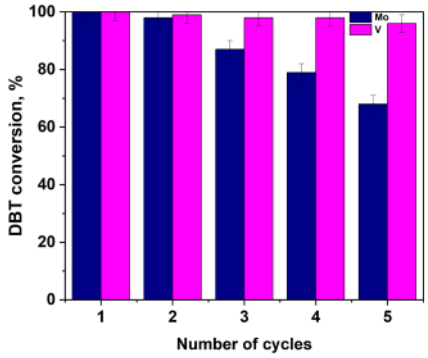


Рис.1 Зависимость конверсии ДБТ от количества циклов.
Условия окисления: ω(кат.) = 2%, O/S = 4:1, 0,5 мл CH_3CN, 25°C, 10 мин.

Катализатор был детально охарактеризован различными методами: ИК, РСФА, ПЭМ, СЭМ, и низкотемпературной адсорбцией/десорбцией азота. Были исследованы ключевые факторы, влияющие на процесс окисления дибензотиофена (ДБТ). В оптимизированных условиях конверсия ДБТ составила 100% за 5 мин при комнатной температуре. Катализатор сохраняет свою активность не менее чем в течение 5 циклов окисления-регенерации. Было проведено окислительное обессеривание прямогонной дизельной фракции и в присутствии катализатора 10%V/SiO_2 содержание серы было снижено с 10104 ppm до 3031 ppm.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 22-79-00063.

Литература:

[1] R. Zhao, Y. Tang, S. Wei, X. Xu, X. Shi, G. Zhang // Mechanisms and Catalysis, 2019. T.106. C. 37-47.
[2]E. Emmanuel, G. Keck, J. M. Blanchard, P. Vermande, Y. Perrodin // Environment International. 2004. T. 30. C. 891– 900.

УД-1-30

Строение и каталитическая активность композитов металл-углерод, полученных пиролизом древесных опилок и рисовой шелухи

Голубина Е.В., Шишковская К.И., Исайкина О.Я., Маслаков К.И., Локтева Е.С.
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия
golubina@kge.msu.ru

Современные тенденции и подходы к дизайну гетерогенных катализаторов направлены на снижение количества стадий синтеза и использованию возобновляемых ресурсов. Одним их перспективных к использованию материалов является рисовая шелуха, сформированная из твердых материалов, включая опалиновый кремнезем и лигнин. Рисовая шелуха является отходом сельскохозяйственной промышленности. Поскольку она сложно подвергается биоразложению, то ее применение весьма актуально.

В работе предложен метод синтеза композитов металл-углерод пиролизом биологических материалов (древесных опилок, рисовой шелухи), предварительно пропитанных солями металлов. Синтезированы композиты Ni@C и Pd@C. Биоматериал пропитывали водным раствором нитрата соответствующей соли, а затем пиролизовали в токе азота при 430 или 500°C. Содержание металлов составляло от 0,5 до 7 масс.%.

Биоморфные композиты характеризуются ультрамикропористой структурой, на что указывает незамкнутый гистерезис ветвей адсорбции/десорбции. Величина площади удельной поверхности композитов, полученных из рисовой шелухи, зависит от природы нанесенного металла. Наибольшее значение $S_{БЭТ}$ получено для Ni@C (245 $м^2/г$), а наименьшее для Pd@C (155 $м^2/г$).

По данным КР-спектроскопии природа углеродной компоненты близка по структуре к активированному углю, о чем свидетельствует соотношение интенсивностей линий (I_D/I_G около 0,6).Природа углеродной компоненты схожа для композитов, независимо от природы исходного биологического материала.

Методом РФЭС установлено, что в итоговом материале палладий присутствует в виде Pd^0, тогда как никель сохраняет свое окисленное состояние. Концентрация металлов на поверхности также различается. Интенсивность линий палладия заметно выше по сравнению с линиями никеля в Ni@C. Таким образом, в процессе пиролиза никель уходит в подповерхностные слои, а палладий остается на поверхности.

Согласно результатам ПЭМ в структуре Pd@C композитов размер частиц металлического палладия не превышает 5 нм, а сами частицы равномерно распределены по образцу. Пример композита, полученного на основе рисовой шелухи приведен на Рис. 1. Особенностью биоморфных металл-углеродных композитов, установленной по результатам ПЭМ, является покрытие частиц металла тонким слоем

углеродной оболочки. Образование таких структур происходит как при использовании древесных опилок, так и рисовой шелухи.

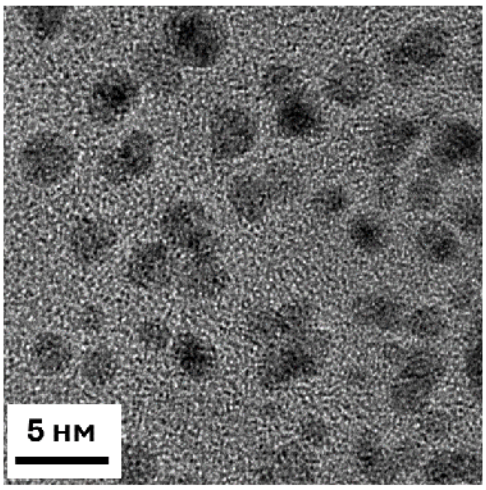


Рис. 1. Микрофотография ПЭМ Pd@C композита, полученного на основе рисовой шелухи

Каталитическую активность полученных композитов исследовали в реакции газофазного гидродехлорирования хлорбензола. Реакцию проводили в проточной системе, пропуская через реактор водород, насыщенный парами хлорбензола. Полученные композиты эффективно превращали хлорбензол уже при 150°C. Повышенная активность и стабильность биоморфных композитов вызвана взаимным влиянием металл-углерод.

Таким образом, в работе предложен малостадийный метод получения биоморфных композитов металл-углерод, содержащих равномерно распределенные наночастицы металла в узком интервале размеров и эффективных в превращении хлорбензола.

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания «Физикохимия поверхности, адсорбция и катализ» (номер ЦИТИС: АААА-А21-121011990019-4).

УД-1-31

Роль взаимодействия металл-носитель в нанесённых Ag-содержащих катализаторах окислительных и восстановительных процессов

Черных М.В., Грабченко М.В., Савельева А.С., Таратайко А.В., Михеева Н.Н., Мамонтов Г.В.
Томский государственный университет, Томск, Россия
GrigoriyMamontov@mail.ru

Взаимодействие металл-носитель (MSI) играет важную роль как в стабилизации нанесённого активного компонента, так и непосредственно в каталитическом процессе, поскольку именно на образующейся межфазной границе металл-носитель возможна кооперация активных центров активного компонента и носителя или формирование принципиально новых активных центров. Особенности MSI наиболее исследованы для нанесённых благородных металлов, в том числе Pd, Pt, Au, однако для серебряных катализаторов эти исследования не столь многочисленны [1]. При этом, наблюдаемый рост научного интереса к Ag-содержащим катализаторам обусловлен более низкой стоимостью серебра по сравнению с другими благородными металлами, возможностью получения биметаллических Ag-Me (где Me – Pd, Pt, Au, Ir и др.) катализаторов, а также использованию Ag не только в окислительных, но и в восстановительных процессах, например в восстановление нитро-соединений до соответствующих аминов [2].

Целью настоящего исследования является выявление особенностей взаимодействия Ag с поверхность «активных» носителей (CeO_2, Fe_2O_3, MnO_x и др.), особенностей этого взаимодействия в биметаллический Ag-Pt, Ag-Pd и Ag-Ir катализаторах, а также разработка принципов управления каталитическими свойствами Ag-содержащих катализаторов в окислительных (окисление CO, летучих органических соединений, сажи) и восстановительных процессах (на примере восстановления 4-нитрофенола в 4-аминофенол при комнатной температуре и атмосферном давлении), а также разложении озона.

Синтезированы и исследованы серии моно- и биметаллических Ag-содержащих катализаторов, нанесённых на CeO_2, Fe_2O_3, MnO_x, а также смешанные оксидные Ce-Mn и Ce-Fe носители. Также рассмотрена роль первичного носителя (SiO_2, в том числе MCM-41 и SBA-15, керамические ячеистые блоки, оксид графена) в стабилизации нанесённых оксидов и серебра, их каталитические свойства. Для получения катализаторов использованы как классический методы пропитки по влагоёмкости и соосаждения, так и метод адсорбционной и восстановительной пропитки для более равномерного распределения нанесённых компонентов и усиления взаимодействия металл-носитель.

Для Ag-CeO_2 катализаторов выявлено, что получение систем, сопряжённое с окислительно-восстановительной реакцией между Ce^{3+} и Ag^{+} (соосаждение и восстановительная пропитка), приводит к усилению взаимодействия металл-носитель и росту активности в реакциях окисления CO и сажи. Для восстановительных процессов

(восстановление нитрофенола) напротив, Ag-CeO_2 система, полученная методом пропитки, оказывается наиболее активной, что связано с более равномерным распределением серебра в высокодисперсном состоянии и, соответственно, более высокой активной поверхностью металлического серебра. Для системы Ag-Fe_2O_3 показано значительное увеличение удельной поверхности и активности при получении катализатора методом соосаждения.

При исследовании каталитической активности Ag-CeO_2 и Ag-CeO_2/SBA-15 в реакции глубокого окисления толуола выявлена прочная хемосорбция толуола как на Ce-, так и Ag-содержащих центрах, при этом количество хемосорбированного толуола резко увеличивается для систем, содержащих и Ag, и CeO_2, и пропорционально содержанию серебра в системах. Для катализатора 10Ag/CeO_2 количество хемосорбированного толуола достигает 803 мкмоль/г (74 мг/г). Десорбция хемосорбированного толуола сопровождается выделение только продуктов его окислительной деструкции, в первую очередь CO_2 и воды. Таким образом, наблюдается кооперация активных центров на межфазной границе Ag-CeO_2, приводящая как к росту хемосорбции толуола, так и росту каталитической активности в реакции глубокого окисления толуола.

Для систем Ag-CeO_2/SBA-15 и Ag-CeO_2/GO (где GO – оксид графена) выявлено синергетическое действие серебра и CeO_2 в восстановлении 4-нитрофенола. Увеличение границы раздела фаз Ag-CeO_2 и дисперсности серебра за счёт наличия этой межфазной границы приводит к росту активности катализаторов.

Для биметаллических Ag-Pd катализаторов показана роль контакта частиц Ag и PdO в реакции окисления CO. Для Ag-Pt и Ag-Ir катализаторов выявлен синергетический эффект, выраженный в значительном росте активности в реакции восстановлении 4-нитрофенола по сравнению с монометаллическими катализаторами. Таким образом, показано, что повышение активности катализаторов на основе платиновых металлов может быть достигнуты за счёт замены части металла на менее дорогостоящее серебро.

На основе предложенных подходов разработаны Ag-содержащие каталитические материалы для глубокого окисления летучих органических соединений [3], окисления сажи. Для реакции разложения озона наиболее активным для серебра носителем оказалась композиция оксидов Ce и Mn. Разработан блочный катализатор разложения озона на основе ячеистой керамики [4], который может быть использован в самолётах, системах очистки воздуха в вагонах и помещениях, а также нейтрализации сбросовых газов различных производств.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 23-73-10152.

Литература:

[1] Grabchenko M.V., Mamontov G.V., et.al. Applied Catalysis B: Environ. 2020. V.260. 118148.
[2] Kharlamova T.S., Mamontov G.V., et.al. Catalysis Today. 2022, V. 384-386. P. 12–24.
[3] Патент РФ 2771045, опубл. 25.04.2022.
[4] Патент РФ 2811231, опубл. 11.01.2024.

УД-1-32

Синтез и исследование композитных каталитических материалов на основе пористого германия и наночастиц никеля для электродов электрохимических источников тока

Абдуллина А.А., Базаров В.В., Ханов Н.Т., Сулейманов Н.М.
Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского
ФИЦ Казанский научный центр РАН, Россия
nail.suleimanov@mail.ru

Создание эффективных, и не загрязняющих окружающую среду электрохимических источников энергии, таких как топливные элементы, литий ионные аккумуляторы, суперконденсаторы требует разработки электродных материалов с большой скоростью токообразующей реакции. Несомненно, что создание теории позволяющей предсказывать наличие каталитической активности для определенной электрохимической реакции диссоциации с жидким или газообразным реагентом является одной из важнейших задач электрокатализа. К сожалению, как и в единой теории поля, нахождение общего универсального подхода, который описывал бы всё многообразие свойств элементарных частиц и их взаимодействий не представляется возможным на данный момент, так и в электрокатализе выявить природу каталитической активности возможно только в рамках решения прикладных задач опытным путем. Одним из эффективных способов для получения высоких значений токов является увеличение каталитически активной поверхности и использование наноструктурных материалов [1]. Эти обстоятельства выдвигают на первый план создание и разработку новых оригинальных подходов к решению этой проблемы, основанной на использовании наноструктурных материалов и систем. В этом отношении особое внимание привлекает пористый германий, обладающий высокими проводящими характеристиками и способностью легко формировать высокоразвитую поверхность, на которой возможен синтез наноразмерных каталитических частиц [2]. В работе методом магнетронного распыления составной мишени в высоковакуумной камере (базовый вакуум $<5x10^{-9}$ мбар) синтезированы поликристаллические пленки Ge_xNi_{1-x} на подложках оксида алюминия и кремния. Химический состав пленок исследовался методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. В Таблице 1 приведены результаты проведенных экспериментов. Толщина напыленных пленок составляла 200 и 600 нм. Максимальная концентрация никеля в полученных образцах составляла 30 ат.%. Методом электростатической атомно-силовой микроскопии проведены исследования распределения и морфология электрического потенциала поверхностного образования, состоящего из нанопористого полупроводникового германия и никеля. Полученные данные указывают на формирование на поверхностном слое таких пленочных структур мест с повышенным значением локального электрического потенциала, зависящим также от концентрации никеля. Такие

изменения поверхностного потенциала могут быть связаны с формированием в поверхностном слое никелевых частиц. Проведены измерения кристаллической структуры полученных пленок Ge_xNi_{1-x}. Используя методику основанную на измерении ширин линий спектров ренгеновского рассеяния в случае мезоскопических систем, проведена оценка размеров таких никелевых образований которая составила десятки нм. Найдено, что синтезированные образцы Ge_xNi_{1-x} проявляют каталитическую активность в жидких средах на основе щелочно-спиртовых растворов.

Таблица 1. Экспериментальные образцы тонких плёнок сплава германия и никеля, выращенных методом реактивного магнетронного распыления на подложках Al_2O_3 (c-cut) и Si(111).

№	Название образца	Подложка	Толщина, нм	Концентрация никеля из РФЭС, ат.%
1	**Ge**	Al_2O_3 (c-cut)	200	0
2	**Ge**	Si(111)	200	0
3	**Ge**	Al_2O_3 (c-cut)	600	0
4	**Ge**	Si(111)	600	0
5	**$Ge_{95}Ni_5$**	Al_2O_3 (c-cut)	200	7.7
6	**$Ge_{95}Ni_5$**	Si(111)	200	7.7
7	**$Ge_{90}Ni_{10}$**	Al_2O_3 (c-cut)	200	11.6
8	**$Ge_{90}Ni_{10}$**	Si(111)	200	11.6
9	**$Ge_{80}Ni_{20}$**	Al_2O_3 (c-cut)	200	20.9
10	**$Ge_{80}Ni_{20}$**	Si(111)	200	20.9
11	**$Ge_{80}Ni_{20}$**	Al_2O_3 (c-cut)	600	20.9
12	**$Ge_{80}Ni_{20}$**	Si(111)	600	20.9
13	**$Ge_{70}Ni_{30}$**	Al_2O_3 (c-cut)	200	29.0
14	**$Ge_{70}Ni_{30}$**	Si(111)	200	29.0
15	**$Ge_{70}Ni_{30}$**	Al_2O_3 (c-cut)	600	29.0
16	**$Ge_{70}Ni_{30}$**	Si(111)	600	29.0

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 24-23-00544, https://rscf.ru/project/24-23-00544/).

Литература:

[1] Suleimanov N.M., Khantimerov S.M., Kukovitsky E.F., Matukhin V.L. // Journal Solid State Electrochemistry. 2008. V.12. P. 1021-1023.
[2] В.В. Базаров, В.А. Шустов, Н.М. Лядов, И.А. Файзрахманов, И.В. Янилкин и др. // Письма в ЖТФ, 2019, Т. 45. С.36-38.

УД-1-33

Применение смешанных оксидов со структурой типа делафоссит/креднерит для реакций каталитического окисления

Свинцицкий Д.А., Соковиков Н.А., Квасова Е.С., Метальникова В.М.,
Черепанова С.В., Кардаш Т.Ю., Славинская Е.М., Боронин А.И.
Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
sad@catalysis.ru

Серебро- и медь-содержащие оксиды со слоистой структурой делафоссит- или креднерит-типа ($Ag^{1+}BO_2$ и $Cu^{1+}BO_2$) формируют класс новых и перспективных каталитических материалов [1,2]. Потенциал применения таких оксидов в области окислительного катализа обусловлен присутствием однозарядных ионов Cu^{1+} или Ag^{1+}, способных к активации молекулы O_2 [3]. При этом, окислительно-восстановительные и кислотно-основные свойства оксидов могут быть оптимизированы за счет подбора природы катиона B (например, Mn^{3+}, Ni^{3+}, Ga^{3+}, Cr^{3+} или комбинация $Cu^{2+}_{0.5}/Mn^{4+}_{0.5}$).

Успешной стратегией приготовления высокодисперсных оксидов со структурой типа делафоссит/креднерит является применение одного из трёх следующих подходов: гидротермальный синтез ($AgCu_{0.5}Mn_{0.5}O_2$), со-осаждение ($AgFeO_2$, $CuMnO_2$) или глицин-нитратный метод ($CuCrO_2$). Природа катиона B оказывает влияние на термическую стабильность смешанных оксидов, реакционную способность кислорода и электронное состояние меди/серебра на их поверхности, тогда как их дефектная структура определяется конкретными условиями синтеза и предобработок. На примере серебро-содержащих оксидов $AgBO_2$ показано, что развитая дефектная структура может способствовать стабилизации активных форм кислорода (катионные вакансии, $AgNiO_2$ [4]), модификации электронного состояния катиона A (междоузельный кислород, $AgMnO_2$ [5]), а также повышению количества активных центров (микродвойники, $AgFeO_2$ [6]), что, в конечном итоге, определяет каталитические свойства в различных реакциях окислительного типа. В частности, на поверхности оксида $AgNiO_2$ наблюдается стабилизация электрофильного кислорода, способного эпоксидировать этилен при комнатной температуре с селективностью близкой к 65%. В случае оксида $AgMnO_2$ установлена определяющая роль ионов Ag^{2+} для реализации маршрута низкотемпературного окисления CO. Показана эффективность стратегии повышения каталитической активности оксидов со структурой типа делафоссит/креднерит путем предварительных предобработок или оптимизации условий приготовления. Например, уменьшение соотношения Ag/Mn способствует росту концентрации Ag^{2+}, что обеспечивает повышение каталитической активности Ag_xMnO_2 за счет увеличения концентрации активного поверхностного кислорода.

Среди изученных медь-содержащих двойных оксидов наиболее перспективной системой для реакций полного окисления является креднерит $CuMnO_2$, который выступает в качестве удобного предшественника для приготовления высоко активного

медь-марганцевого катализатора, способного эффективно окислять CO при температуре ниже комнатной [7]. Подобраны условия активации частиц $CuMnO_2$ непосредственно в реакционной среде, которая приводит к формированию структуры шпинели $Cu_yMn_{3-y}O_4$. На поверхности такой шпинели зафиксирована повышенная концентрация форм Cu^{2+} и Mn^{3+}, обеспечивающих адсорбцию CO и активацию O_2 по высокоэффективному маршруту реакции с переносом заряда по схеме $Cu^{2+} + Mn^{3+} = Cu^{1+} + Mn^{4+}$. Как и в случае традиционного гопкалитового катализатора, полученная медь-марганцевая шпинель дезактивируется при комнатной температуре во влажных условиях. Ведутся работы по допированию исходного креднерита $CuMnO_2$ различными добавками других переходных металлов с целью повышения устойчивости к парам воды. Удалось приготовить тройной оксид Ag_2CuMnO_4 со структурой делафоссит-типа, который способен осуществлять низкотемпературное окисление CO в присутствии паров воды (100% влажность) на протяжении более 5 часов. Предварительная тренировки в инертной или реакционной среде при 150-250°C позволяет добиться значительной активации тройного оксида в низкотемпературном окислении CO, что связано как с удалением адсорбированных примесей, так и с модификацией состояния его поверхности [8]. В частности, высокая окислительная активность тройного оксида, вероятно, обусловлена эффективным электронным обменом между медью и марганцем в слое октаэдров, усиленным межслоевым обменом по линейно-координированным центрам Cu^{1+}/Ag^{1+}.

Особенности структуры делафосситов/креднеритов $AgBO_2$ и $CuBO_2$, а также широкая вариативность их состава за счет подбора катиона B обеспечивают возможность контролировать реакционную способность кислорода и лабильность электронного обмена в ходе окислительно-восстановительных переходов, что, в конечном итоге, позволяет получать каталитические материалы с заданными свойствами.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант № 23-73-10127 от 14.08.2023 года).

Литература:

[1] D.A. Svintsitskiy, N.A. Sokovikov et al., *ChemCatChem*. **2022**, *14*, e202101697.
[2] A.P. Amrute, G.O. Larrazábal, et al., *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2013**, *52*, 9772–9775.
[3] T.I. Draskovic, Y. Wu, *ChemCatChem*. **2017**, *9*, 3837–3842.
[4] D.A. Svintsitskiy, M.K. Lazarev et al., *PCCP*, **2023**, 25, 20892-20902.
[5] D.A. Svintsitskiy, V.M. Metalnikova et al., Appl. Catal. A, **2023**, 661, 119244.
[6] D.A. Svintsitskiy, V.M. Metalnikova et al., J. Struct. Chem. **2022**, 63, 1496–1508.
[7] N.A. Sokovikov, D.A. Svintsitskiy et al., J. Struct. Chem**. 2023**, 64, 1098-1113
[8] N.A. Sokovikov, D.A. Svintsitskiy et al., Surf. Interf. **2024**, 45, 103887

УД-1-34

ИК-спектроскопическое исследование адсорбции азидоводородной кислоты HN_3 на оксидных адсорбентах

Барахоева К.А., Песцов О.С., Аминев Т.Р., Цыганенко А.А.
Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
o.pestsov@spbu.ru

Азидоводородная кислота успешно используется в качестве прекурсора при нитридировании поверхности полупроводников или металлов и для выращивания нитридных пленок и синтеза нанесенных катализаторов. Низкая энергия диссоциации HN3 делает ее привлекательным объектом для изучения возможности разделения изотопов с использованием резонансного колебательного возбуждения молекулы в адсорбированном состоянии [1]. Работ по спектральному изучению адсорбции HN_3 крайне мало. В настоящей работе была исследована адсорбция азидоводородной кислоты и ее изотопных аналогов на поверхности ряда оксидных адсорбентов включая аэросил, силикалит, оксиды титана и кальция.

HN_3 получали воздействием серной кислоты на азид натрия естественного изотопного состава или обогащенного изотопом ^{15}N, при этом использовалась фракция, летучая при -120 ÷ -70°C. При такой же температуре проводили адсорбцию, после чего образец охлаждали до -196°C и регистрировали спектры по мере десорбции, для чего образец поднимали в более теплую часть кюветы и избыток адсорбата вымораживался на охлажденных жидким азотом ее стенках. Опыты по воздействию резонансного ИК облучения проводили, следуя методике описанной в [2].

После напуска HN_3 в спектре всех образцов возникают полосы в области 2050 – 2150 $см^{-1}$ и около 3100 – 3300 $см^{-1}$, принадлежащие антисимметричному валентному N-N и N-H колебаниям. В спектре аэросила (рис.1 a) полосам при 2151 и 3287 $см^{-1}$ сопутствует уменьшение интенсивности полосы силанольных групп и появление широкой полосы возмущенных H-связью OH-групп при 3150 $см^{-1}$. Еще одна полоса адсорбированной HN_3 наблюдается при 2047 см-1. Подобная полоса вблизи 2150 $см^{-1}$ наблюдается в спектре силикалита, где силанольные группы отсутствуют, и сохраняется после нагревания образца до 100°C и выше, тогда как полосы молекулярно адсорбированной кислоты удаляются откачкой при комнатной температуре. В спектре пленки твердой HN_3 (рис.1 b) такая полоса отсутствует, и ее следует приписать хемосорбированному азиду. Кислотные свойства молекул проявляются при их совместной адсорбции с основаниями [3]. Адсорбция HN_3 на образце аэросила с предварительно адсорбированным диметилпиридином (ДМП) (рис.1 c,d) приводит к его протонированию (полоса 1656 $см^{-1}$) и росту интенсивной полосы при 2048 $см^{-1}$, которую в этом случае естественно отнести к иону N_3^-. Образование таких ионов естественно ожидать при адсорбции HN_3 на поверхности основных оксидов. Действительно, в

спектре CaO при напуске HN3 возникает интенсивная полоса при 2095 см-1 одновременно с поглощением в области колебаний OH.

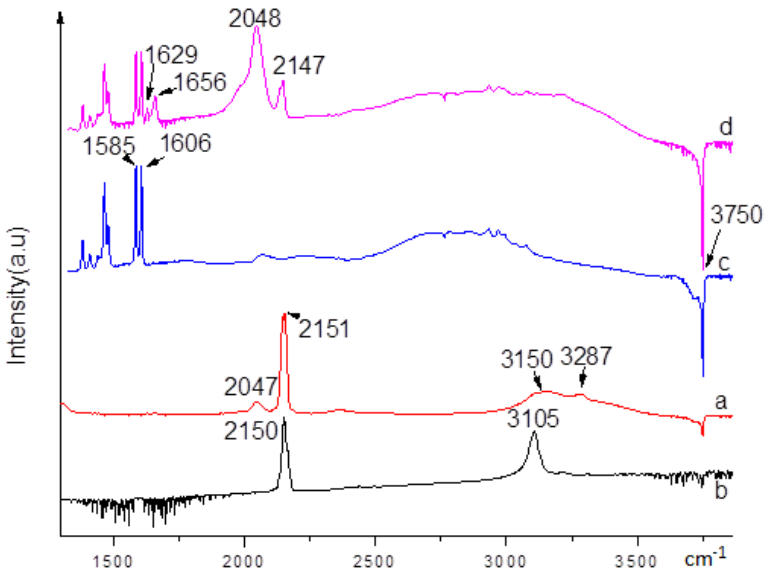


Рис.1. Разностные ИК-спектры аэросила после адсорбции HN_3 (a), ДМП (c), HN_3 на образце с преадсобированным ДМП и пленки HN_3 на окнах кюветы (d). Все спектры записаны при -196°C.

Поверхность оксида титана отличается наличием координационно-ненасыщенных атомов титана, играющих роль льюисовских кислотных центров. Адсорбция HN_3 на таком образце помимо двух полос при 2152 и 2073 $см^{-1}$, подобных наблюдаемым в спектрах SiO_2, приводит к появлению полосы при 2175 $см^{-1}$, остающейся после откачки при комнатной температуре, после удаления которой вакуумированием при 140°C сохраняется сильная полоса при 2126 $см^{-1}$, для исчезновения которой требуется температура не ниже 300°C.

Для опытов по воздействию резонансного ИК излучения проводилась адсорбция изотопной смеси состава $H^{14}N^{14}N^{15}N$(7%), $H^{14}N^{15}N^{14}N$(44%), $H^{14}N^{15}N^{15}N$(48%) на оксидах титана, кальция и кремния. В соответствии с расчетом, две наиболее интенсивные полосы валентного колебания N-N адсорбированных молекул оказались смещенными в сторону низких частот на 46 и 68 $см^{-1}$. Попытки инициирования селективного процесса диссоциации кислоты при резонансном воздействии на частоте колебаний соединений определенного изотопного состава приводили лишь к незначительному перераспределению относительной интенсивности наблюдаемых полос.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект №24-23-00606.

Литература:

[1] Tsyganenko A.A., Kompaniets T.N., Novikov R.G., Pestsov O.S. // Current Opinion in Chemical Engineering. 2019. V. 24, P. 69-78.
[2} О.С.Песцов, Т.Р.Аминев, А.А.Цыганенко. // Кинетика и катализ. 2022. Т. 63, № 6. С. 837-844.
[3] Tsyganenko A.A., Storozheva E.N., Manoilova O.V. // Catalysis Today. 2001. V. 70, N 1-3. P. 59-71.

УД-1-35

Квантово-химическое исследование механизма изомеризации дигидроксиацетона на Sn/Ti модифицированном UiO-66

Котов А.В., Водянкина О.В.
Томский государственный университет, Томск, Россия
asdfec01@yandex.ru

Известно [1], что изомеризация дигидроксиацетона (ДГА) в молочную кислоту (МК) протекает на кислотных центрах Льюиса. Пористый координационный полимер (ПКП) Zr-UiO-66 может обладать такими кислотными центрами при условии наличия дефектов в виде отсутствующего линкера. Существуют исследования [2, 3], в которых в качестве катализаторов изомеризации ДГА в МК используются Sn-содержащие цеолиты, однако подобные катализаторы быстро дезактивируются в воде [4]. Таким образом в качестве катализаторов изомеризации ДГА в МК в мягких условиях интерес представляют системы на основе UiO-66 с частично замещенными катионами Zr^{4+} на катионы Sn^{4+} или Ti^{4+}, которые также проявляют свойства кислот Льюиса.

С помощью квантово-химических методов были найдены и оптимизированы геометрии реагентов, интермедиатов и вторичных структурных блоков (ВСБ) M_2-$Zr_4O_4(OH)_4$, где M = Zr, Sn, Ti с дефектом в виде одного отсутствующего линкера. Оценена энергия адсорбции промежуточных соединений реакции каскадного окислительного превращения глицерина в молочную кислоту на Zr^{4+}, Sn^{4+} и Ti^{4+} кислотных активных центрах.

Для определения геометрической структуры и распределения катионов-заместителей в кристаллической структуре ВСБ в M-UiO-66 был проведен расчет ИК-частот адсорбированной на активных центрах молекулы CO, а также была выполнена ИК-спектроскопия in situ. Полученные теоретически и экспериментальные данные сопоставлены друг с другом.

Вычисления были выполнены с помощью программного пакета Orca 5.0.3. на уровне теории B3LYP-D3/def2-tzvp для атомов O, C, H, Ti и B3LYP-D3/SARC-ZORA-def2-tzvp для атомов Zr и Sn для учета релятивистских взаимодействий в переходных металлах.

Показано, что энергия адсорбции карбонильных интермедиатов на Sn^{4+} и Ti^{4+} активных кислотных центрах Льюиса меньше, чем на циркониевых на 5-10 ккал/моль. В докладе будет обсуждено влияние ионов Sn^{4+} и Ti^{4+} на энергию адсорбции интермедиатов, а также предполагаемый механизм протекания реакции изомеризации ДГА в МК на гетерогенных каталитических системах Zr-UiO-66, Sn-UiO-66 и Ti-UiO-66. Изучение механизма реакции изомеризации ДГА в МК с использованием гетерогенных систем позволит определить наиболее эффективный катализатор для вышеописанной реакции.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке фонда РНФ (проект № 19-73-30026). https://rscf.ru/en/project/19-73-30026/.

Литература:

[1] Jolimaitre E. et al. // Catalysis Science & Technology. 2018. V. 8. P. 1349-1356.
[2] Sun Y. et al. // Sustainable Energy & Fuels. 2019. V. 3. P. 1163-1171.
[3] Dapsens P. Y., Mondelli C., Pérez-Ramírez J. // ChemSusChem. 2013. V. 6. P. 831-839.
[4] Van Der Graaff W. N. et al. // Applied Catalysis A: General. 2018. V. 564. P. 113-122.

УД-1-36

Дисперсные катализаторы на основе сульфидов переходных металлов в облагораживании обводненного сырья в условиях реакции водяного газа

Вутолкина А.В.[1], Мустакимова Е.А.[1], Максимов А.Л.[2], Караханов Э.А.[1]
1 – МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия
2 – Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия
annavutolkina@mail.ru

На фоне роста спроса на энергоносители и, вместе с тем, необходимости обеспечения ресурсосбережения и рационального природопользования, в нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности существует устойчивая тенденция как к увеличению глубины добычи и переработки нефти, так и расширению сырьевой базы путем вовлечения возобновляемого сырья, в частности, бионефти – обводненного продукта пиролиза биомассы. Такие меры направлены на снижение нагрузки на природные энергоносители при сохранении баланса «спрос-потребление», что важно с точки зрения энергетической и экономической безопасности. Вместе с тем, диверсификация производства высококачественных топлив и ценных продуктов нефтехимии с вовлечением сырья более низкого качества на фоне ужесточения экологических норм обусловливает потребность топливно-энергетического комплекса в высокотехнологичных процессах и катализаторах.

В случае тяжелого нефтяного сырья основные сложности связаны с наличием в его составе поликонденсированных ароматических соединений (смолисто-асфальтеновых агрегатов) и гетероатомных трудноудаляемых компонентов, что обусловливает необходимость ужесточения условий его переработки и повышает нагрузку на катализаторы. При вовлечении в переработку продуктов термического или термокаталитического ожижения биомассы растительного происхождения ограничения накладывает наличие в них воды и кокса. Такой компонентный состав обусловливает необходимость подготовки сырья к переработке, в частности, наличия дополнительных стадий обезвоживания, очистки и облагораживания с целью снижения содержания гетероатомных соединений кислорода.

В качестве катализаторов гидрооблагораживания углеводородного сырья применяют системы на основе оксидов, фосфидов и сульфидов переходных металлов [1-4]. При этом, для традиционных систем, нанесенных на оксид алюминия или цеолиты, могут возникать стерические ограничения при диффузии стерически-затрудненных молекул сырья к активному компоненту катализаторов, что приводит к нежелательным реакциям вторичного крекинга и снижению выхода целевых фракций, образованию продуктов уплотнения и потере активности катализатора. Для обводненного сырья традиционные системы неприменимы ввиду того, что контакт с водой при высоких

температурах приводит к разрушению структуры носителя, необратимой перестройке активного компонента и, как следствие, дезактивации.

В данной работе в качестве альтернативы традиционным системам для переработки обводненного тяжелого углеводородного сырья и лигноцеллюлозной бионефти предложены дисперсные системы на основе сульфидов переходных металлов, полученные разложением-сульфидированием предшественников активного компонента *in situ* в условиях влияния реакционной среды. Ввиду активности сульфидных катализаторов в реакции водяного газа, применение таких систем позволяет рассматривать воду не только как со-растворитель, обеспечивающий в двухфазных условиях эффективное разделение углеводородов с различной полярностью, но и в качестве источника гидрирующего агента для превращений молекул ароматических и гетероатомных соединений до нафтено-ароматических и нафтеновых углеводородов. Проведено исследование особенностей гидрогенизационного превращения компонентов модельного сырья, содержащего химические структурные элементы тяжелых нефтей, нефтяных фракций и бионефти лигноцеллюлозного происхождения, в условиях реакции водяного газа с применением сульфидных катализаторов без носителя. Изучены особенности трансформации водо- и нефтерастворимых предшественников, определяющие состав, структуру, характеристики и каталитические свойства частиц сульфидов, формирующихся в условиях влияния реакционной среды. Установлены закономерности превращения модельного сырья, учитывающие влияние источника водорода, температуры, давления, и на основании фундаментальных знаний о химизме реакций предложены маршруты и механизм превращения модельных компонентов [1, 4].

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-79-10022, https://rscf.ru/project/24-79-10022/.

Литература:

[1] Vutolkina A.V., Baygildin I.G., Glotov A.P., Cherednichenko K.A., Maksimov A.L., Karakhanov E.A. Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 282, № 119616, 2021
[2] Bykova M.V., Ermakov D.Yu., Kaichev V.V., Bulavchenko O.A., Saraev A.A., Lebedev, M.Yu, Yakovlev V. A. // Applied Catalysis B: Environmental. 2012. V. 113-114. pp. 296 – 307.
[3] Mukhtarova M., Golubeva M.A., Sadovnikov A.A., Maximov, A.L. // Applied Catalysis B: Environmental, 2024, 351, 123999.
[4] Vutolkina A.V., Baigildin I.G., Glotov A.P., Pimerzin Al A., Akopyan A.V., Maximov A.L., Karakhanov E.A. // Applied Catalysis B: Environmental. 2022. V. 312. № 121403.

УД-1-37

Активация метана на оксидных медно-никелевых кластерах: квантово-химическое исследование

Пичугина Д.А., Бандурист П.С.
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Россия
dashapi@mail.ru

Каталитическая углекислотная конверсия метана (DRM) является перспективным экологическим процессом, так как позволяет из парниковых газов, метана и углекислого газа, получить синтез-газ:

$$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2$$

В данном процессе катализаторы на основе никеля обладает высокой активностью и селективностью, однако имеют существенный недостаток, связанный с потерей активности по причине закоксовывания [1]. Допирование Ni-систем другими переходными металлами, в частности медью, позволяет улучшить свойства катализатора в углекислотной конверсии метана [2]. Однако, оптимальное соотношение Ni/Cu, точно не установлено.

В докладе будут представлены результаты квантово-химического моделирования разрыва C–H в метане и в последующих интермедиатах (CH_3, CH_2 и CH) на биметаллических оксидных кластерах $NiCu_{11}O_6$, $Ni_2Cu_{10}O_6$, определяющих не только активность, но и нестабильность катализатора, связанную с возможностью образования кокса [3]. Расчет структур и энергий участников реакции проведен методом функционала плотности с функционалом PBE с применением полноэлектронного скалярно-релятивистского базисного набора. Проведен поиск переходных состояний разрыва связи C-H в метане на $Cu_{12}O_6$, $NiCu_{11}O_6$ и $Ni_2Cu_{10}O_6$, что позволило рассчитать энергию активации. Структуры кластеров, являющихся моделями оксидных Cu и Ni-Cu систем, приведены на рисунке 1.

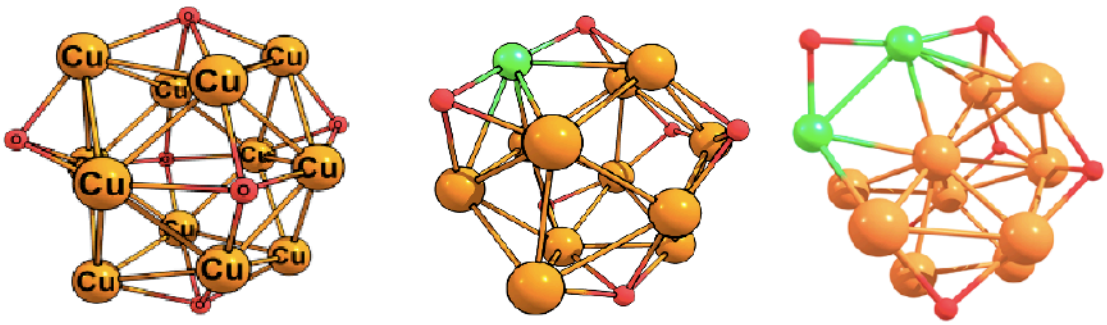


Рис. 1. Оптимизированные структуры кластеров $Cu_{12}O_6$, $NiCu_{11}O_6$ и $Ni_2Cu_{10}O_6$

По данным расчета метан на $Cu_{12}O_6$ образует комплекс с энергией связи 39 кДж/моль; дальнейший разрыв C-H связи имеет высокую энергию активации, равную

232 кДж/моль. В целом протекание стадии невыгодно на 42 кДж/моль. При введении в состав активного центра одного атома никеля энергия активации разрыва связи C-H снижается до 99 кДж/моль, стадия проходит с выделением энергии, -30 кДж/моль. Для кластера $Ni_2Cu_{10}O_6$, содержащего два атома никеля в активном центре, энергия активации разрыва C-H связи значительная и составляет 163 кДж/моль.

Таким образом, проведенное моделирование показало, что $Cu_{11}NiO_6$ является наиболее перспективной системой для активации CH_4 из всех рассмотренных биметаллических Ni–Cu-кластеров. Этот кластер также стабилен в отношении образования кокса.

Литература:

[1] Marinho A.L.A., Toniolo F.S., Noronha F.B., Epron F., Duprez D., Bion N. // Appl. Catal. B. 2021. V. 281. P. 119459–119471.
[2] Chatla A., Ghouri M.M., El Hassan O.W., Mohamed N., Prakash A.V., Elbashir N. O. // Appl. Catal. A: Gen. 2020. V. 602. P. 117699.
[3] Bandurist P.S., Pichugina D.A. // Kinetics and Catalysis, 2024, Vol. 65, No. 4, pp. 347–355.

УД-1-38

DFT моделирование механизмов реакций гидрирования и изомеризации норборненовых производных на поверхности палладия

Шамсиев Р.С., Флид В.Р.
МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
shamsiev.r@gmail.com

Норборнадиен (NBD), норборнен (NBE) и их производные являются перспективными полупродуктами для органического синтеза [1]. Несмотря на отсутствие сопряжения между двойными связями в молекуле NBD, недавние исследования [2] показали возможность селективного гидрирования NBD до NBE на гетерогенных Pd-катализаторах. Для понимания механизма реакции гидрирования NBD в данной работе проведено моделирование возможных способов взаимодействия молекул NBD и NBE с поверхностями Pd(111) и Pd(100) и различных маршрутов образования NBE из NBD, норборнана из NBD и NBE, а также побочного нортрициклана из NBD.

Квантово-химические расчеты выполнены в рамках метода DFT-PBE. Поверхности Pd(111) и Pd(100) моделировались в кластерном приближении. Согласно расчетам [3], тип образующейся адсорбционной структуры молекул NBD и NBE зависит, прежде всего, от их эндо/экзо-ориентации при сближении с поверхностью (рис. 1). При этом двойные связи NBD и NBE взаимодействуют с атомами Pd по di-σ- или π-типу. Для NBD наиболее энергетически предпочтительной является эндо-tetra-σ-структура (E_{ads} = 43.7-48.5 ккал/моль), а для молекулы NBE – экзо-di-σ-структура (E_{ads} = 25.8-27.4 ккал/моль).

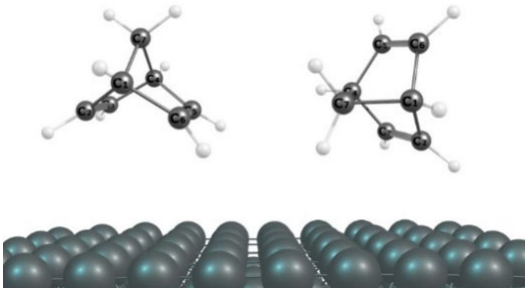
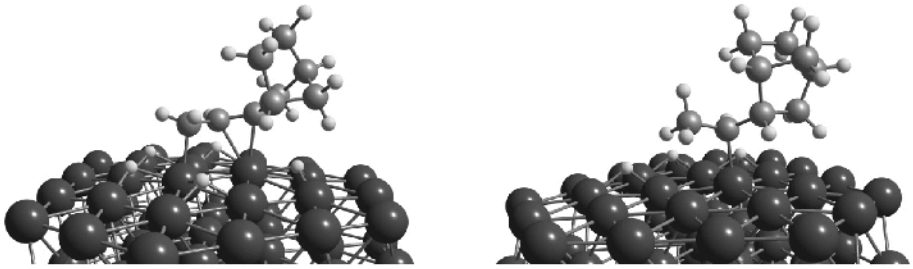


Рис. 1. Эндо- (слева) и экзо- (справа) ориентации NBD относительно поверхности

Наиболее энергетически выгодные эндо-tetra-σ (NBD) и экзо-di-σ (NBE) адсорбционные структуры очень подвижны на Pd(111) и их миграция происходит с низкими активационными барьерами ($E^{\neq}$≈6-8 ккал/моль). На поверхности Pd(100) миграция возможна только для молекул NBE ($E^{\neq}$≈5 ккал/моль), в то время как миграция NBD затруднена ($E^{\neq}$≈28 ккал/моль). Из анализа энергетических профилей следует, что определяющую роль в селективном гидрировании NBD играют тип поверхности Pd и способ адсорбции молекул NBD и NBE. Так, поверхность Pd(100) высокоселективна в адсорбции NBD, но не активна в его гидрировании.

УД-1-38

Ранее [4] нами обнаружена необычная изомеризация *эндо/экзо*-изомеров 2-винилнорборнана (VNB) в *Z/E*-изомеры 2-этилиденнорборнана (ENB) в присутствии катализатора Pd/γ-Al_2O_3 и в атмосфере водорода. Кинетические данные позволили предположить, что миграция двойной связи протекает стереоселективно – из *эндо*- и *экзо*-VNB образуются соответственно *E*- и *Z*-изомеры ENB. Квантово-химическое моделирование механизма этой изомеризации позволило установить, что наблюдаемая стереоселективность связана с термодинамическим фактором. Для каждого варианта изомеризации рассмотрено два 4-х стадийных маршрута, включающие стадии адсорбции VNB, десорбции ENB, а также стадии отрыва и присоединения атома H, последовательность которых зависит от типа маршрута. В "аллильном" маршруте сначала отщепляется атом H, что приводит к формированию аллильного интермедиата (C_7H_{10})*$CHCH_2$. В "этилиденовом" маршруте атом H первоначально присоединяется к терминальному атому C, при этом формируется этилиденовый интермедиат $C_7H_{11}C$*HCH_3. Аллильный интермедиат прочно связывается с поверхностью Pd и соответствует глубокому минимуму на энергетическом профиле реакции.



а *б*

Рис. 2. Примеры аллильного (а) и этилиденового (б) интермедиатов

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

Литература:

[1] Флид В.Р., Грингольц М.Л., Шамсиев Р.С., Финкельштейн Е.Ш. // Успехи химии. 2018. Т.87. №12, С. 1169-1205.
[2] Замалютин В.В., Кацман Е.А., Данюшевский В.Я., Флид В.Р., Подольский В.В., Рябов А.В. // Координац. Химия. 2021. Т.47. №10. С. 628-634.
[3] Shamsiev R.S. // Journal of Molecular Modeling. 2023. V.30. №10. Art.323.
[4] Замалютин В.В., Шамсиев Р.С., Флид В.Р. // Изв. АН. Сер. хим. 2022. № 10. С. 2142-2148.

УД-1-39

Исследование структуры и свойств наноразмерных (би)металлических катализаторов методом функционала плотности

Юданов И.В.[1,2], Лалетина С.С[2,3], Маматкулов М.И.
1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
2 – Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия
3 – Институт химии и химической технологии СО РАН, Федеральный исследовательский центр "Красноярский научный центр СО РАН", Красноярск, Россия
yudanov@catalysis.ru

Современные квантово-химические методы позволяют производить прецизионные расчёты реалистичных моделей каталитических систем [1-4]. Расчёты модельных наночастиц способствуют интерпретации экспериментальных данных, в том числе, полученных спектральными методами [2], и позволяют предсказывать влияние на каталитические свойства различных структурных факторов, включая соотношение компонентов в биметаллических наносистемах [2,3], а также выявлять размерные эффекты [1,4].

В настоящей работе на основании расчетов модельных наночастиц проведен сравнительный анализ биметаллических нано-размерных систем PdAg и PdAu при различных соотношениях компонентов. Установлены общие структурные закономерности и выявлены особенности системы PdAu в отношении возможности стабилизации мономеров Pd на поверхности даже в отсутствие адсорбата при определённых соотношениях Pd:Au. Обсуждаются различные структурные мотивы внутреннего упорядочивания частиц PdAg и PdAu и их связь с активностью поверхности.

В согласии с экспериментальными данными расчеты показывают стабилизацию палладиевого компонента на поверхности частиц PdAg и PdAu при взаимодействии с различными адсорбатами. На основании расчётов предложено отнесение экспериментально наблюдаемой частоты 1980-1990 $см^{-1}$ не к единичным молекулам CO, адсорбированных на поверхностных димерах Pd2, как ранее предполагалось в литературе, а к колебаниям ансамбля молекул CO, ко-адсорбированных в мостиковых позициях на цепочках атомов Pd, формирующихся на рёбрах наночастиц PdAg или PdAu в процессе обогащения поверхности палладием за счёт взаимодействия с CO.

Литература:

[1] Yudanov I. V., Genest A., Schauermann S., Freund H. J., Rösch N. // Nano Lett. 2012. V. 12(4), P. 2134.
[2] Mamatkulov, M.; Yudanov, I. V.; Bukhtiyarov, A. V.; Prosvirin, I. P.; Bukhtiyarov, V. I.; Neyman, K. M. // J. Phys. Chem. C 2019, V. 123(13), P. 8037.
[3] Mamatkulov, M.; Yudanov, I. V.; Bukhtiyarov, A. V.; Neyman, K. M. // *Nanomaterials* 2021, V. *11*(1), P. 122.
[4] Laletina S. S., Mamatkulov M., Shor A. M., Shor E. A., Kaichev V. V., Yudanov I. V. // Nanoscale. 2022. V. 14. P. 4145.

УД-1-40

Молекулярное строение бис-имидазолиевых катализаторов и надмолекулярная организация в объеме и на поверхности раздела

Михайлов В.А.
Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко, Донецк, Россия
mikhail0vvasilii@yandex.ru

Имидазолиевые соли эффективно ускоряют щелочной гидролиз сложных эфиров фосфорных, карбоновых и сульфокислот – высокостойких поллютантов со свойствами пестицидов и боевых отравляющих веществ. По оценкам ВОЗ, во всем мире около миллиона человек ежегодно страдают от воздействия подобных экотоксикантов. Ликвидация последствий такого воздействия (аварий или направленного применения) в полевых условиях представляет непростую задачу; относительно безопасным решением может быть каталитический гидролиз в водно-мицеллярных средах. Определяющую роль в ускорении гидролиза зачастую играет концентрирование малорастворимого, плохо смачиваемого липофильного субстрата в мицеллярной псевдофазе. Особый интерес в этом отношении представляют бис-имидазолиевые соли (БИС), с их ультранизкими критическими концентрациями мицеллообразования (ККМ) и высокой сорбцией гидрофобных эфиров в псевдофазу; в мягких условиях можно добиться увеличения наблюдаемой скорости гидролиза в 10-1000 раз, и эти результаты последних лет представлены в докладе. Чрезвычайно низкие величины ККМ были обнаружены как в кинетических исследованиях, так и в экспериментах по измерению поверхностного натяжения, с использованием методов, основанных на различных физических принципах, для широкого набора БИС (более 30-ти структур) с алкильными хвостами C_8-C_{16} и спейсерами, содержащими от 1-го до 4-х атомов углерода различной гибридизации. Для сильно сорбирующихся на поверхности раздела БИС выявлена возможность оценки поверхностной концентрации путем сравнения результатов измерения поверхностного натяжения для объектов различной геометрической формы, с различным соотношением объема и площади поверхности; это обстоятельство открывает возможность *нетермодинамической* оценки как предельной, так и текущей поверхностной концентрации БИС в зависимости от концентрации в объеме. Получаемые при этом оценки площади под молекулой дикатионного сурфактанта на поверхности раздела «раствор - воздух» оказываются неожиданно низкими ($\sim 5\ 10^{-19}$ м^2), сопоставимыми с соответствующими величинами для монокатионных имидазолиевых и аммониевых солей. Для ряда соединений проведены дилатационно-реологические исследования их водных растворов; модули упругости поверхностного слоя всегда выше соответствующих характеристик монокатионных ПАВ. Растворы некоторых БИС изучены методами проникающей и сканирующей электронной микроскопии (ТЭМ и СЭМ); против ожидания, в быстрозамороженных и высушенных в вакууме (freeze-fractured)

образцах не обнаружено мицеллоподобных () частиц, однако в изобилии встречаются нитевидные и сетчатые структуры. По результатам ЯМР измерений на ядрах ^{1}H и ^{13}C, вращение вокруг ординарных связей в длинноцепочечных алкильных хвостах во всех БИС не затруднено в масштабе времени ЯМР, как и в алкиленовых спейсерах C_1-C_4 (что не означает отсутствия преимущественных конформаций). Напротив, трехуглеродные мостики $-CH_2CH(OH)CH_2-$ и $-CH_2C(=NOH)CH_2-$ - жесткие конструкции. Расчет молекулярной геометрии, волновых функций и распределения молекулярного электростатического потенциала (МЭП) в приближении DFT/dgdzvp и DFT/B3LYP позволяет приблизиться к пониманию причин. В равновесных низколежащих структурах дикатионов БИС алкиленовые мостики C_2-C_4 максимально вытянуты (конформация all trans); при этом имидазольные циклы и их положения 3` оказываются на значительном удалении друг от друга (>10 Å). То же можно сказать и о дикатионах со спейсерами $-CH_2-$, $-CH_2CH(OH)CH_2-$ и $-CH_2C(=NOH)CH_2-$. Такая конфигурация не благоприятствует параллельному размещению алкильных хвостов дикатиона БИС, как того требует надмолекулярная агрегация по типу Gemini в модели Менгера [1]; скорее, она способствует их *анти*параллельному размещению (см. подробный анализ U-, V-и Z-конфигураций в [2]). Разница параллельного и антипараллельного размещения алкильных хвостов для частного случая V-конфигураций наглядно представлена на рис.1. Из сопоставления схем видно, что площадь под молекулой с параллельным размещением алкильных хвостов должна быть намного больше, чем под молекулой с антипараллельным размещением (что справедливо для дикатионных ПАВ, и чего не наблюдается в реальности для БИС с мостиками C_1-C_4). Множественные слабые взаимодействия (рис.1b) C-H…H-C и C-H…Br^- определяют прочность (упругость) поверхностного слоя. Склонность к образованию нитевидных агрегатов (рис.1c) в объеме очевидна в рамках предлагаемой схемы.

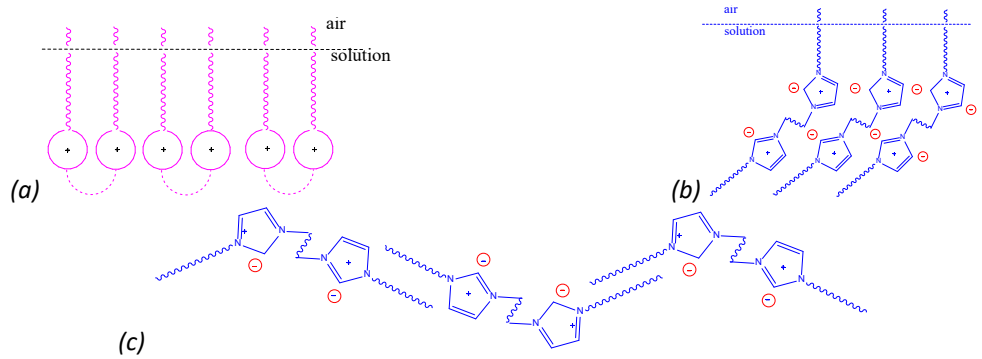


Рис.1. Организация поверхностного слоя ПАВ в стиле Gemini [2] (a) и предлагаемая для БИС с короткими мостиками (b); структурный мотив нитевидных надмолекулярных агрегатов (c).

Литература:

[1] Menger F.M., Littau C.A. // J. Amer. Chem. Soc. 1993. vol.115. p. 10083-10090
[3] Zabolotniy A. A. Trush E. N., Zarechnaya O. M., Mikhailov V. A. // J. Ionic Liquids. 2022. Vol. 2. Art.1000545.

УД-2-1

Гидридный синтез наноразмерных частиц металлов как активного компонента катализаторов

Нецкина О.В., Комова О.В., Симагина В.И.
Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
netskina@catalysis.ru

Среди многообразия способов получения наноразмерных частиц активного компонента катализаторов особый интерес представляют низкотемпературные процессы, осуществляемые в жидкой среде под действием гидридов. В этом случае, образование наночастиц протекает практически мгновенно во всем реакционном объеме, и предотвратить их агломерацию можно за счет контроля условий синтеза. Следует отметить, что важную роль в этом процессе играет окислительно-восстановительные потенциалы гидрида и металла. Так, с увеличением окислительно-восстановительного потенциала металла уменьшается размер частиц – частицы серебра всегда больше частиц золота [1]. При добавлении боргидрида натрия к $H_2[Pt(OH)_6]$ образуются частицы платины со средним размером 6 нм, а в среде гидразина – около 15 нм [2]. Тем не менее, в случае восстановления палладиевых солей не выявлено влияние природы гидрида на размер формирующихся частиц [3], но отмечено увеличение дисперсности палладия с ростом размера аниона. Эта закономерность характерна и для медных наночастиц [4].

Инструментами контроля размера металлических наночастиц в гидридном синтезе выступают и условия проведения процесса. При увеличении содержания боргидрида натрия уменьшается размер частиц золота и меди [5,6]. Осуществляя восстановление сульфата меди боргидридом натрия при температуре ~ 6 °C, можно не только получить более мелкие частицы меди, но и достичь монодисперсного состояния металла [7]. Такой же эффект наблюдается и при снижении pH раствора соли меди до 2 [8].

Как правило, наночастицы металлов нестабильны в растворе и образуют крупные агломераты. Существует два основных подхода стабилизации наночастиц: электростатическая и стерическая [9]. В первом случае сближению частиц препятствует поверхностный заряд в растворе электролита. Во втором случае высокомолекулярные соединения адсорбируются на поверхности частиц, не давая им агломерироваться. Высокая степень монодисперсности синтезируемых наночастиц металла достигается при гидридном синтезе в пространственно-ограниченных коллоидных системах – нанореакторах [10] или дендримерах разного уровня генерации [11].

В рамках гидридного синтеза также успешно реализуется задача формирования наноматериалов с заданной морфологией и размером с использованием темплатов. Шаблонами служат как полимеры [12], так и природные объекты [13]. При этом размер и форма нанообъектов зависят от степени взаимодействия «темплат-металл». Кроме того, образующиеся под действием гидрида наночастицы нередко становятся исходной матрицей для синтеза композиций сложной структуры. Например, последовательное

осаждение металлов приводит к образованию наночастиц со структурой «ядро-оболочка». На сегодняшний день отработаны методы получения платиново-рутениевых [14] и рутениевых [15] покрытий до 4 нм на поверхности частиц кобальта размером около 20 нм. Более мелкие частицы золота (~ 5 нм), покрытые слоем палладия толщиной 1 нм, синтезированы при добавлении ПАВ [16]. В ряде случае [17] наночастицы со структурой «ядро-оболочка» подвергают химическому травлению для удаления ядра из неблагородного металла, чтобы обеспечить увеличение площади металлов платиновой группы.

В целом, в литературе достаточно хорошо представлены исследования по разным аспектам гидридного синтеза наноразмерных частиц металлов. Большая часть из них посвященная развитию методов приготовления катализаторов для важных химических процессов: электрохимического окисления водорода [17], гидрирования органических субстратов [3], гидролиза гидридных соединений [18] и др. В них описаны не только закономерности формирования активного компонента при варьировании условий проведения процесса, но и установлена взаимосвязь между размерно-структурными характеристиками образующихся частиц и их каталитической активностью.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ, проект FWUR-2024-0034.

Литература:

[1] Wagner J., Tshikhudo T.R., Kohler J.M. // Chemical Engineering Journal, 2008. V. 135S, P. S104.
[2] Michel J.A., Morris W.H., Lukehart Ch.M. // Journal of Materials Chemistry A. 2015. V.3, P. 2012.
[3] Fasman A.B., Perkas N.V. // Journal of Molecular Catalysis. 1989. V.55. N 1. P. 220.
[4] Kobayashi Y., Shirochi T., Yasuda Y., Morita T. // International Journal of Adhesion & Adhesives, 2012. V.33. P. 50.
[5] Dimitratos N., Villa A., Prati L., Hammond C., Chan-Thaw C.E., Cookson J., Bishop P.T. // Applied Catalysis A: General. 2016. V. 514. P. 267.
[6] Xu L., Peng J., Srinivasakannan C., Chen G., Shen A.Q. // Applied Surface Science. 2015. V. 355. P. 1
[7] Елисеева Е.А. Автореферат. Москва. 2008. 23 с.
[8] Литманович О.Е., Татаринов В.С., Литманович А.А. // Высокомолекулярные Соединения.2011. V. 53. P. 634.
[9] Pomogailo A.D., Dzhardimalieva G.I. Nanostructured Materials Preparation via Condensation Ways. Netherlands. Springer. 2014. P. 13-89.
[10] Deraedt C., Astruc D. // Coordination Chemistry Reviews. 2016. V. 324. P. 106.
[11] Niu Y., Crooks R.M. // Comptes Rendus Chimie. 2003. V. 6. N 8–10. P. 1049.
[12] Safiullah S.M., Wasi K.A., Basha K.A. // Applied Surface Science. 2015. V. 357. P. 112.
[13] Bhargava A., Jain N., Gangopadhyay S., Panwar J. // Process Biochemistry. 2015. V. 50. P. 1293.
[14] Zhao H., Li L., Yang J., Zhang Y. // Electrochemistry Communications. 2008. V. 10. P. 1527.
[15] Mosayebi A., Haghtalab A. // Chemical Engineering Journal. 2014. V. 215. P. 341.
[16] Serpell Ch.J., Cookson J., Ozkaya D., Beer P.D. // Nature Chemistry. 2011. V.3 P. 478-483.
[17] Ластовина Т.А. Автореферат. Ростов-на-Дону. 2013. 20 с.
[18] Netskina O.V., Bulakov V.E., Sukhorukov D.A., Ozerova A.M., Prosvirin I.P., Ishchenko A.V., Bulavchenko O.A., Pochtar A.A., Suknev A.P., Komova O.V. // New Journal of Chemistry. 2024. V.48. N7. P.3304-3315

УД-2-2

Динамические эффекты при формировании активной фазы гетерогенных катализаторов на основе нанесенных сульфидов переходных металлов

Осман М.И.[1,2], Дифеко Т.Д.[2], Максимов В.В.[1], Попов М.В.[1], Репьёв Н.А.[1,3], Никульшин П.А.[2,4], Можаев А.В.[4], Коган В.М.[1]

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

2 – Российский университет дружбы народов (РУДН), Москва, Россия

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

4 – ВНИИ НП, Москва, Россия

vmk@ioc.ac.ru

Природа разнообразных динамических процессов, являющихся основой, или сопровождающих каталитические превращения, в ближайшее время займет центральное место в исследованиях, посвященных целенаправленному поиску и совершенствованию эффективных катализаторов новых или существующих промышленных процессов [1,2]. Применение нанесенных сульфидов переходных металлов, известных как эффективные катализаторы гидроочистки в качестве катализаторов синтеза спиртов имеет большие перспективы, поскольку позволяет использовать синтез-газ низкого качества, содержащий добавки серы и другие, нежелательные для традиционно применяемых катализаторов, примеси.

Проведено исследование возможности применения слоистого волокнистого углерода, получаемого, как побочный продукт сухой конверсии метана, и содержащего незначительное количество Ni в углеродных волокнах, в качестве носителя (CNFS – carbon nano fiber surface/support) для Mo-сульфидных катализаторов восстановительной конверсии CO в спирты.

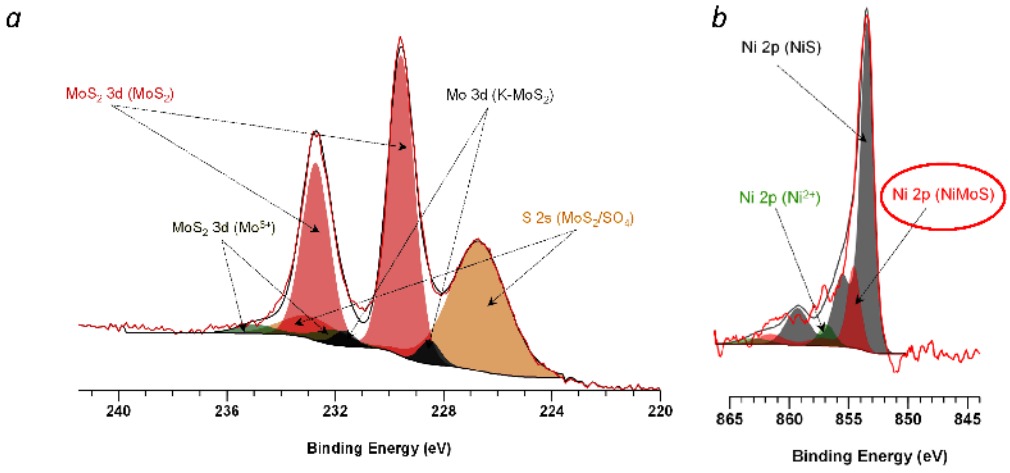


Рис. 1. РФЭ-спектры Mo 3d (a) и Ni 2p (b) KMoS/CNFS катализатора

РФЭ-спектр Ni2p показывает образование NiMoS-фазы в изначально непромотированном KMoS/CNFS катализаторе (рис. 1). Этот катализатор проявляет наивысшую каталитическую активность по сравнению с другими испытанными образцами (рис. 2) в результате внедрения Ni из CNFS носителя.

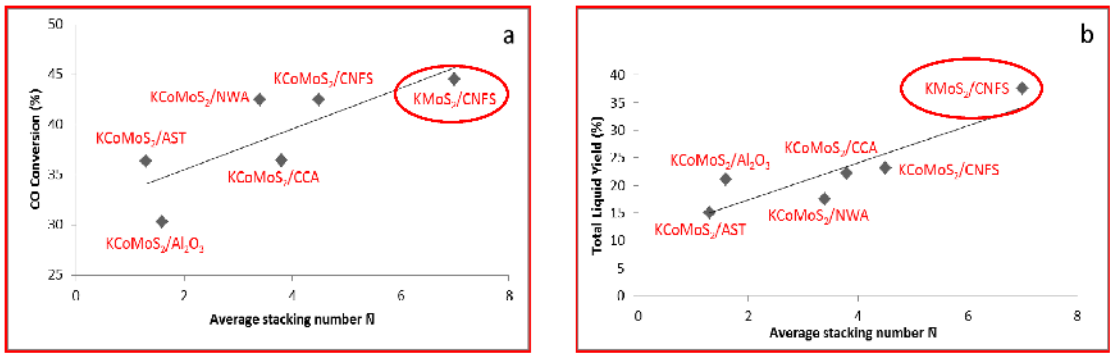


Рис. 2. Конверсия CO (a) и выход спиртов (b) в зависимости от среднего числа слоев кристаллита

Впервые методами РФЭС, XRD, ПЭМ и СЭМ установлено, что в процессе сульфидирования оксидного предшественника катализатора никель из углеродного волокна носителя внедряется в слоистую структуру сульфида молибдена, образуя каталитически активную Ni-Mo-S фазу (рис. 3), что свидетельствует о динамической природе образования этой фазы.

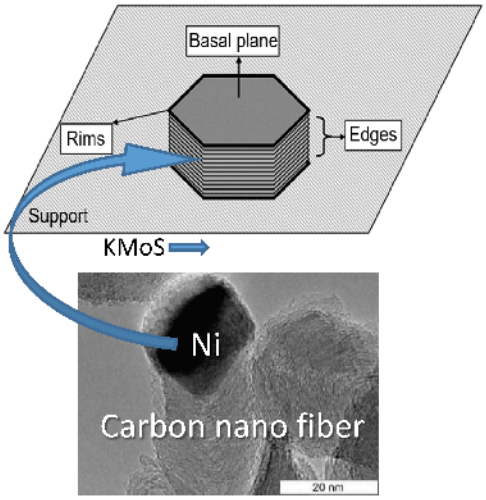


Рис. 3. Схематическое изображение перехода Ni из нано волокна слоистого углеродного носителя на ребро кристаллита сульфида молибдена с образованием каталитически активной Ni-Mo-S фазы.

Это явление, а также влияние природы носителя и модифицирование катализатора калием и/или лантаном рассмотрены с точки зрения динамической модели и концепции межслойной динамики, развитой раннее для молибден-сульфидных катализаторов процессов гироочистки [3-5].

Благодарности. Авторы выражают благодарность Российскому Научному Фонду за поддержку настоящей работы грантом РНФ 25-23-00134.

Литература:

[1] Kashin A.S., Ananikov V.P. // *Nat. Rev. Chem.*, 2019, **3**, 624.
[2] Rodygin K.S., Ananikov V.P. // *Green Chem.*, 2016, **18**, 482.
[3] Kogan V.M., Nikulshin P.A., Rozhdestvenskaya N.N. // *Fuel*, 2012, **100**, 2.
[4] Kogan V.M., Nikulshin P.A. // *Catal. Today*, 2010, **149**, 224.
[5] Nikulshin P.A. et al. // *J. Catal.*, 2014, **309**, 386.

УД-2-3

Темплатный метод приготовления алюмооксидных носителей для каталитических процессов конверсии макромолекул

Пархомчук Е.В.[1,2], Лысиков А.И.[1,2], Бабина К.А.[1,2], Воробьева Е.Е.[1,2], Полухин А.В.[1,2], Вдовиченко В.А.[1,2], Малькович Е.В.[2,3], Селезнева Д.А.[2]

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

2 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

3 – Институт математики им. С.Л. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия

ekaterina@catalysis.ru

Оксид алюминия применяют в различных химических промышленных процессах в качестве сорбента и носителя для катализаторов. При этом наиболее предпочтительной считается γ-фаза, обладающая развитой поверхностью (большие удельные значения площади поверхности, объема мезопор и особенное распределение пор по размерам). Данную фазу получают из бемита $AlOOH \cdot H_2O$ или псевдобемита $AlOOH \cdot xH_2O$ (x=1,3-1,8) путем прокаливания его в диапазоне температур от 300-450 до 600-900 °C в зависимости от состава конкретного предшественника. В России указанные предшественники γ-фазы Al_2O_3 преимущественно получают методами переосаждения и термохимической активации гиббситов.

Помимо необходимого химического состава, носители катализаторов должны обладать такими текстурными характеристиками, которые бы обеспечивали высокую емкость и равномерное распределение нанесенных каталитически активных компонентов и наибольшую их дисперсность, а также доступность центров для высокомолекулярных реагентов и облегченную диффузию продуктов их конверсии для предотвращения быстропротекающих реакций, таких как поликонденсация ароматических соединений, (дегидро-)циклизация высокомолекулярных олефинов и смол и образование кокса. Для этих целей в приготовлении носителей и катализаторов используют материалы с транспортной иерархией пор, обеспечивающей максимальную скорость и наибольшую степень распределения жидкости или газа в объеме материала. Применение полимерных микросфер, т.н. темплатов, выжигаемых из конечного продукта, является эффективным методом формирования дополнительной системы мезо- и макропор оксида алюминия. При этом получаемые алюмооксидные материалы различаются по текстурным и механическим свойствам в зависимости от свойств предшественников и процедур приготовления.

В представляемой работе алюмооксидные материалы синтезированы из предшественников, полученных методами переосаждения и термохимической активации с применением различных темплатов (полистирольные микросферы и акриловый сополимер). Получены серии гранулированных образцов алюмооксидных и композитных носителей с использованием полимерных темплатов в виде сухого порошка и водной суспензии микросфер, с содержанием темплата в композите от 0 до

75 масс.%, в смеси с цеолитами и цеолитоподобными материалами. Полученные образцы проанализированы физико-химическими методами: рентгенофазовым, низкотемпературной сорбцией азота, ртутной порометрией, электронной микроскопией.

Выявлен ряд особенностей темплатного метода в приложении к приготовлению носителей с иерархической системой пор. Например, при использовании предшественника активной фазы оксида алюминия, полученного методом переосаждения, связанная система пор независимо от типа полимерного темплата формируется при добавлении около 20 мас.% темплата (Рис. 1, слева). При этом полимерные частицы выполняют функцию не только жесткого темплата, фиксирующего размер и форму пор. Выделение газа при прокаливании приводит к расслоению плотноупакованных частиц, увеличению мезопор и образованию дополнительных каналов, соединяющих макропоры (Рис. 1, справа). Показано, что при использовании предшественника активной фазы оксида алюминия, полученного методом термохимической активации, особенности морфологии частиц приводят к получению существенно отличной текстуры оксида алюминия и требуют особых подходов к формированию иерархии пор темплатным методом.

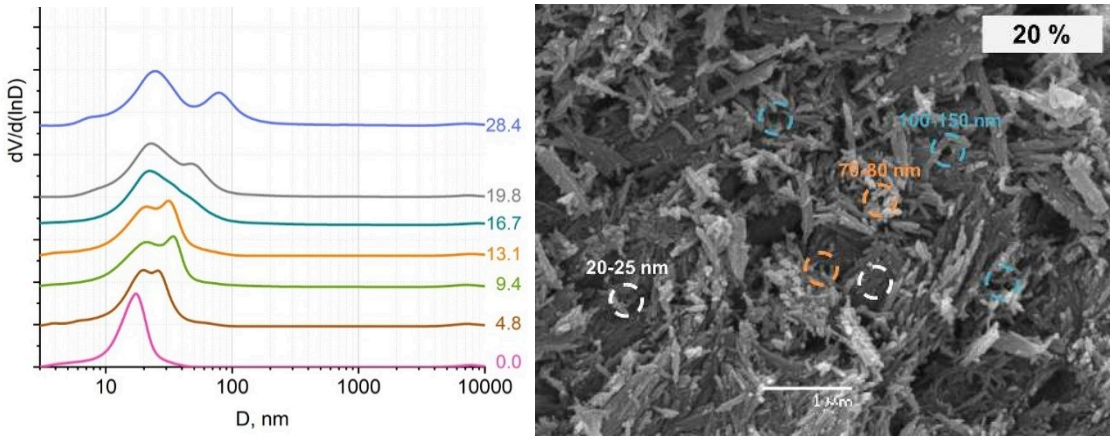


Рис. 1. Распределение пор по размерам в зависимости от содержания темплата (слева) и снимок СЭМ материала, содержащего 20 мас. % темплата (справа). Материалы синтезированы из предшественников, полученных методом переосаждения.

В работе проведено математическое моделирование и сравнение с мезопористыми аналогами процесса дезактивации темплатных катализаторов в результате отложения кокса на поверхности. Разработанные темплатные катализаторы успешно испытаны в процессах гидропереработки тяжелой мазутоподобной нефти и нефтяных остатков (мазута и гудрона), а также в гидроочистке нефтяной спекающей добавки.

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

УД-2-4

Применение СВЧ-излучения для синтеза цеолита со структурой феррьерит

Макова А.С.[1,2], Кустов Л.М.[1,2], Тимофеева М.Н.[3], Тер-Акопян М.Н.[2]
1 – Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия
2 – Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Москва, Россия
3 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
amakova1997@gmail.com

Применение СВЧ-излучения в настоящее время широко используются для синтеза различных цеолитов благодаря быстрой и энергоэффективной технологии [1]. В отличие от традиционных методов нагрева - теплопроводности и конвекции, микроволновый (СВЧ) нагрев происходит в результате взаимодействия электромагнитного поля с полярными молекулами в реакционной системе [2]. Под действием переменного электромагнитного поля полярные молекулы в системе поляризуются и меняют ориентацию с изменением полярности приложенного переменного электромагнитного поля. Частое трение между многочисленными полярными молекулами преобразует электромагнитную энергию в тепловую для достижения быстрого нагрева [3].

В данной работе цеолит со структурой феррьерит (FER) был получен методом СВЧ-нагрева при варьировании времени синтеза. Применение СВЧ-излучения позволит значительно сократить время синтеза данного цеолита по сравнению с традиционным гидротермальным методом (более чем в 10 раз) [4], что благоприятно скажется на его дальнейшем использовании. Наиболее перспективные области применения цеолита FER связаны со скелетной изомеризацией линейных олефинов, получением метанола и диметилового эфира при гидрировании CO_2, разложением N_2O и др.

При синтезе цеолита в качестве источника кремния использовался TEOS, источника алюминия - $NaAlO_2$, этилендиамин применялся как структурообразующее соединение. Соотношение SiO_2/Al_2O_3 в исходном геле ровнялось 20. Микроволновый синтез проводили при 190 °C в течение 6, 8, 12 ч. на приборе Anton Paar Multiwave PRO. В качестве образца сравнения цеолит FER был получен гидротермальным методом в течение 120 ч. Полученные продукты центрифугировали, сушили при 110 °C в течение 12 ч. и прокаливали на воздухе при 550 °C в течение 5 ч. H-форма цеолита FER была получена с помощью ионного обмена с 1М раствором нитрата аммония (3 цикла по 3 часа при 80 °C) с последующей сушкой (110 °C, 12 ч.) и прокаливанием (550 °C, 5 ч).

Синтезированные материалы были исследованы набором современных физико-химических методов анализа: рентгенофазовым анализом (РФА), низкотемпературной адсорбцией-десорбцией N_2, сканирующей электронной микроскопией (СЭМ),

инфракрасной спектроскопией (ИК) с использованием CO, CD_3CN и пиридина в качестве молекул-зондов.

Результаты РФА подтвердили, что из всех исходных гелей сформировался цеолит со структурой FER. Относительная кристалличность образцов FER-СВЧ, полученных микроволновым методом, увеличивается с ростом времени микроволнового воздействия. При этом кристалличность образца FER-Терм, полученного гидротермальным методом, оказалась минимальной среди всех синтезированных образцов.

Повышение времени СВЧ синтеза привело к росту отношения объема микропор к суммарному объему пор (Vμ/VΣ) и снижению площади внешней поверхности цеолита FER благодаря росту упорядоченности системы. Текстурные характеристики образца FER-Терм значительно уступали характеристикам образцов FER-СВЧ.

Обработка снимков СЭМ показала, что полученные цеолиты состоят из агломератов разного размера; увеличение времени микроволнового синтеза приводит к росту размеров частиц.

В ИК спектрах образцов FER в области ОН-групп было обнаружено, что с увеличением времени синтеза снижается интенсивность полос 3745 $см^{-1}$ и 3650 $см^{-1}$, относящихся к колебаниям Si-OH и Al-OH групп, соответственно, и растет интенсивность полосы 3600 $см^{-1}$, относящейся к мостиковым Si(OH)Al, что также свидетельствует о росте упорядоченности системы [5].

Влияние времени микроволнового синтеза цеолита FER на количество кислотных центров было изучено методом ИК спектроскопии с использованием пиридина в качестве молекулы-зонда. Установлено, что с увеличением времени СВЧ воздействия количество Бренстедовских кислых центров (БКЦ) возрастает. Аналогичная тенденция обнаружена и при исследовании кислотных свойств методом ИК спектроскопии с использованием CD_3CN в качестве молекулы-зонда.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 23-73-30007.

Литература:

[1] Derbe T., Temesgen S., Bitew M. // Advances in Materials Science and Engineering. 2021. Vol. 2021, P. 1-17.
[2] Lin S., Li K., Yang Y., Gao L., Omran M., Guo S., Chen J., Chen G. // Chemical Engineering and Processing. 2021. Vol. 159, P. 108209.
[3] Lin S., Jiang X., Yimeng Z., Yana J. // Science of the Total Environment. 2022. Vol. 851. P. 158182.
[4] Makova A.S., Kustov A.L., Davshan N.A., Mishin I.V., Kalmykov K.B., Shesterkina A.A., Kustov L.M. // Mendeleev Communications. 2023. Vol. 33. № 4. P. 528-530.
[5] Nachtigall P., Bludský O., Grajciar L., Nachtigallová D., Delgado M.R., Areán C.O. // Physical Chemistry Chemical Physics. 2009. Vol. 11. № 5. P. 791-802.

УД-2-5

Регидратация аморфных алюмооксидных фаз как стадия получения алюмооксидных носителей и катализаторов на их основе

Пахомов Н.А., Торлопов И.И., Колесник Е.А.
Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия
npakhomov@mail.ru

Оксиды алюминия широко используются в качестве катализаторов и носителей. Среди известных способов получения оксидов алюминия наиболее привлекательным с точки зрения экологичности производства и себестоимости продукции является способ, основанный на термической активации гиббсита γ-$Al(OH)_3$. Термическая активация (ТА) заключается в быстром импульсном разогреве частиц гиббсита до температуры дегидратации при их контакте с газообразным или твердым теплоносителем. При этом образуется рентгеноаморфное малогидратированное соединение брутто-состава $Al_2O_{3-x}(OH)_{2x}\cdot nH_2O$ (где x = 0–0.28, n = 0.03–1.8), обладающее высокой удельной поверхностью и химической активностью. Последняя проявляется в том, что при контакте с водой происходит обратный процесс регидратации с образованием кристаллических фаз гидроксида алюминия псевдобемитной или байеритной структуры.

Физико-химические и технологические аспекты метода ТА и примеры его практического применения в синтезе ряда промышленно важных катализаторов и носителей подробно рассмотрены в недавно опубликованных обзорах [1, 2]. В настоящем докладе будут представлены основные достоинства и недостатки метода ТА и будет предпринята попытка ответить на вопрос, может ли этот метод стать альтернативой методам переосаждения при получении гидроксидов алюминия.

Нами были детально изучены характеристики промышленных партий продуктов ТА, производимых на ряде отечественных предприятий и доступных на рынке, и изучена их способность к регидратации в различных условиях. Также для сравнения была изучена регидратация аморфного оксида алюминия (ρ-Al_2O_3), полученного прокаливанием нитрата алюминия. Регидратацию продукта ТА и ρ-Al_2O_3 проводили в двух режимах: 1) в жидкой фазе в «мягких условиях» при атмосферном давлении, температурах от 20 до 80 °С и pH среды от 7,5 до 10,5; 2) в твердой фазе в парах воды при температуре перегретого пара 150–160 °С. Кроме того, в специальных экспериментах методом осаждения по нитратно-щелочной технологии были получены аморфные осадки гидроксида алюминия и определены условия их старения с целью получения практически с количественным выходом псевдобемита или байерита.

Фазовый анализ полученных образцов изучали методами синхронного термического анализа и РФА. Для количественного определения фаз псевдобемита и байерита были построены специальные калибровочные кривые с использованием эталонных образцов. Оказалось, что ни одна промышленная партия продукта ТА не

обеспечивает выход соответствующего гидроксида более 50-60 масс. % при регидратации в жидкой фазе в «мягких условиях». В полученных осадках присутствуют примеси, наблюдаемые в исходных продуктах ТА: неразложившийся гиббсит, бемит, а также кристаллические разупорядоченные мелкодисперсные фазы χ- и γ-Al_2O_3. Эти результаты указывают на то, что регидратация аморфной фазы протекает по механизму твердое – жидкость и не происходит перерастворение кристаллических гидроксидных и оксидных фаз. Примерно такие же выходы псевдобемита наблюдаются и при паровоздушной регидратации.

В отличие от промышленных партий ТА гиббсита аморфная фаза ρ-Al_2O_3 практически с количественным выходом регидратируется в псевдобемит и байерит в условиях, аналогичных условиям старения аморфного осадка гидроксида алюминия.

Помимо глубины регидратации продукты ТА гиббсита отличаются от аморфного гидроксида еще и направлением фазовых превращений. Так, при регидратации даже в так называемых «псевдобемитных» условиях (pH 7,5–9, T = 80–90 °C), помимо псевдобемита образуется байерит.

Более высокие выходы псевдобемита удается получить только при проведении процесса регидратации в жестких гидротермальных условиях при температурах 120–160 °C и в кислой среде. В этих условиях дополнительное количество целевого продукта образуется за счет перерастворения и перехода в кристаллический псевдобемит всех примесей, не подвергающихся регидратации в «мягких условиях». Однако, в целом такой синтез характеризуется наличием большого количества стадий, использованием кислотных добавок и наличием сточных вод для отмывки исходного продукта от примесей оксида натрия.

Таким образом, можно заключить, что, хотя метод термоактивации и нашел свою нишу в синтезе ряда важных алюмооксидных носителей и катализаторов на его основе [1, 2], однако на современном этапе он не может быть полной альтернативой методу переосаждения без существенного улучшения качества продукта на стадии термоактивации и без изменения режимом регидратации.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Корпоративного университета «Газпромнефти».

Литература:

[1] Исупова Л.А., Коваленко О.Н., Андреева А.В., Ведерников О.С. и др. // Катализ в промышленности. 2021. Т. 21. № 6. С. 368-381.
[2] Пахомов Н.А., Золотовский Б.П. // Химия в интересах устойчивого развития. 2022. Т. 30. № 1. С. 68-82.

УД-2-6

Развитие механохимического метода синтеза слоистых двойных гидроксидов, перспективного для получения катализаторов

Бельская О.Б.
Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Омск, Россия
obelska@ihcp.ru

Слоистые двойные гидроксиды (СДГ), соответствующие общей формуле $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_{x}(OH)_2](A^{n-})_{x/n}\bullet yH_2O$, имеют широкую сферу применения, а получение новых химических композиций с данной структурой позволяет использовать СДГ не только в медицине, адсорбционных процессах, но и в катализе [1]. СДГ состоят из чередующихся положительно заряженных октаэдрических слоев (M^{2+}, M^{3}+)$(OH)_6$ и отрицательно заряженных межслоевых галерей, содержащих компенсирующих заряд анионы и молекулы воды. Наряду с катионами магния и алюминия в структуре слоев СДГ может присутствовать набор двух-, трех- и даже четырехвалентных катионов (в том числе переходных металлов) с близкими ионными радиусами, и анионы различной природы могут быть интеркалированы в межслоевое пространство. Все это не только обеспечивает многообразие свойств материала, но и позволяет настраивать свойства СДГ в зависимости от направления использования.

Для приготовления СДГ разработаны два основных подхода: жидкофазный синтез в водных средах, который в настоящее время является основным (соосаждение, гидротермальный синтез др.), и твердофазный (механохимический) синтез. Последний в полной мере отвечает направлению “зеленой химии”, развитие соответствующего оборудования делает его все более доступным, а высокая химическая активность поверхности, формирующейся при механохимическом синтезе, является важным фактором при создании катализаторов или носителей для каталитически активных компонентов [2].

В представленном докладе на примере механохимического синтеза Mg(Li)Al-СДГ будет проанализировано влияние условий проведения механохимической стадии (ускорение и материал мелющих тел, время воздействия), а также состава исходных компонентов на структуру СДГ, формирование и свойства смешанных оксидов. Особый акцент сделан на получение каталитических композиций на основе СДГ, содержащих в своей структуре переходные металлы Ni, Co, Cu, Pd, а также на исследование структуры полученных материалов и формирование дисперсного состояния активного металла с использованием методов РФА и электронной микроскопии. Введение палладиевых комплексов в процессе механохимического синтеза не только позволяет исключить стадию закрепления предшественника активного компонента на готовый носитель, но и влияет на свойства нанесенного металла. Каталитические свойства полученных катализаторов изучены в реакциях селективного гидрирования карбонильных соединений различной структуры (фурфурола, кротонового, валерианого альдегида,

бензальдегида), продукты превращения которых востребованы при получении моторного топлива, сырья для органического синтеза, компонентов фармацевтических препаратов и др.). Установлена роль метода синтеза (механохимический, соосаждение), катионного и анионного состава СДГ на активность катализаторов и направление превращений полифункциональных соединений.

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

Литература:

[1] Sardar B., Srimani D. // Tetrahedron. 2023. V. 138. P. 133414.
[2] Бельская О.Б., Лихолобов В.А. // Кинетика и катализ. 2022. Т.63. С.695.

УД-2-7

Оценка реактивации NiMo катализаторов гидроочистки с использованием современной 16-реакторной установки

Худяков М.С., Гизетдинова А.Ф., Федорова Е.Д., Миронова И.В., Короткова Н.В., Поляков Н.А.
Общество Группы «Газпром нефть»

Основные пути обработки дезактивированных катализаторов заключаются либо в извлечении из них активных металлов с последующей утилизацией, либо в их регенерации с последующей реактивацией, если катализаторы пригодны к дальнейшей эксплуатации. Регенерация/реактивация является наиболее перспективным и экономически выгодным вариантом для современных НПЗ, так как позволяет повторно использовать катализатор вместо приобретения свежих партий катализаторов.

Отечественные способы регенерации и реактивации катализаторов гидроочистки активно развиваются и находятся в постоянном совершенствовании в ряде организаций: Институт катализа СО РАН (Новосибирск), СамГТУ (Самара), АО «СвНИИНП» (Новокуйбышевск) и др. [1,2]. При этом NiMo катализаторы являются наиболее чувствительными для восстановления активности в связи с отличными от CoMo катализаторов условиями дезактивации и сегрегацией активного компонента [3].

Общество Группы «Газпром нефть» с 2019 года проводит регенерацию/реактивацию кобальт-молибденовых катализаторов для реальных Заказчиков и имеет референсы на российских НПЗ.

Современный лабораторный комплекс Общества Группы «Газпром нефть» позволяет отработать стадию регенерацию и реактивацию различных катализаторов перед наработкой опытных и промышленных партий. В своей работе мы руководствуемся следующим алгоритмом:

1) Для отработанного катализатора проводится термический анализ, оценивается содержание легких углеводородов, что является обязательным допуском к регенерации

2) Регенерация на основании данных ТГА-ДСК и по данным физико-химических характеристик регенерированного катализатора отбраковываются партии. Особое внимание уделяется отжигу серы и углерода, содержанию каталитических ядов, снижению текстурных характеристик и прочности

3) Реактивация катализатора с последующей оценкой каталитической активности позволяет определить потенциал катализатора к восстановлению активности.

Полученный ранее опыт по восстановлению активности промышленных партий катализаторов при совместной работе с институтом катализа СО РАН позволил провести постановку лабораторной реактивации в сжатые сроки в компании [4].

Для оценки основных физико-химических показателей использовалось современное аналитическое оборудование: анализатор удельной поверхности, спектрометр, прочномер, дифрактометр, термошкаф и печь, с помощью которого

анализировались показатели: потери при прокаливании, объемная прочность при раздавливании, текстурные характеристики, фазовый состав и др.

Главной особенностью оценки качества реактивированного катализатора в условиях Общества Группы «Газпром нефть» заключается в определении каталитических свойств с использованием современной микрореакторной установки в условиях лабораторно-исследовательского комплекса. Данная установка позволяет провести одновременное испытание 16 образцов катализатора на скрининговую активность (до 300 ч) для их дифференцирования по начальной активности в зависимости от условий регенерации, способов пропитки и состава реактивирующего раствора.

Диапазоны технологических параметров 16-реакторной установки: давление 0-180 бар; температура 50-500°С; ОСПС 0-1,4 $ч^{-1}$; объем загружаемого катализатора 0-1,6 $см^3$; фракция катализатора 0,1-0,25 мм. Подтверждается работа установки в условиях гидроочистки бензина и реактивного топлива, дизельного топлива низкого и высокого давления, гидроочистки/гидрокрекинга вакуумного газойля с возможностью анализа фракционного состава продукта для оценки выхода и конверсии.

Были проведены работы с изменение параметров и рецептуры реактивирующего раствора для промышленного катализатора: температуры регенерации (400-550 °С); условий проведения пропитки (время смешения, матурация); модуля хелатирующего агента, гликолей.

По результатам работы выработан и апробирован алгоритм перед проведением промышленной реактивации с использованием технических возможностей лабораторного и испытательного оборудования Общества Группы «Газпром нефть».

Литература:

[1] Семеченко Д.А Современные отечественные разработки способов регенерации и реактивации катализаторов гидроочистки // Академическая публицистика. 2021. №12-2/2021. С. 70-72.

[2] Пимерзин А.А., Никульшин П.А., Пискайкин С.П., Можаев А.В., Пимерзин А.А. Использование органических комплексообразователей для восстановления активности катализаторов гидроочистки // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Том 4. Уральское отделение Российской академии наук, 2016. С. 134

[3] Будуква С.В., Уваркина Д.Д., Климов О.В., Носков А.С. Дезактивация катализаторов гидроочистки (обзор) // Катализ в нефтеперерабатывающей промышленности. 2022; 22(3) С. 38-65

[4] Будуква С.В., Климов О.В., Носков А.С., Головачев В.А., Кондрашев Д.О., Клейменов А.В., Есипенко Р.В., Кубарев А.П., Храпов Д.В. Восстановление активности промышленной партии $CoMo/Al_2O_3$ катализатора глубокой гидроочистки нефтяных фракций // Катализ в промышленности №4, 2016. С. 33-41

УД-2-8

Парофазная кристаллизация: синтез наноразмерных цеолитных материалов

Брагина А.А.[1,2], Бабина К.А.[1,2], Пархомчук Е.В.[1,2]
1 – Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия
2 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия
bragina@catalysis.ru

Большинство современных крупномасштабных коммерческих процессов нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности протекают в присутствии катализаторов на основе цеолитов. Цеолиты – уникальный класс кристаллических алюмосиликатов с упорядоченной системой микропор молекулярного размера (0.25-1.2 нм). Структура цеолитов образована тетраэдрами $[SiO_4]^{4-}$ и $[AlO_4]^{5-}$ с обобщенными вершинами. Помимо цеолитов, существует широкий класс цеолитных материалов, образованных из тетраэдров TO_4, где T = Si, Al, P, Ge, Ga и др. Среди них силикоалюмофосфаты (SAPO-n) – представители микропористых алюмофосфатов, которые в бóльшей мере нашли свое применение в качестве катализаторов.

Использование наноразмерных цеолитов приводит к более эффективному использованию катализатора за счет снижения диффузионных ограничений и скоростей дезактивации, а также большей степени использования поверхности цеолитного материала [1]. Для получения наноразмерных цеолитов традиционный метод синтеза – гидротермальная обработка геля из смеси предшественников – является дорогой и сложной для масштабирования процедурой из-за необходимости центрифугирования для отделения наноцеолитов после синтеза, которое приводит к большим потерям продукта ввиду трудности осаждения наночастиц.

Метод парофазной кристаллизации (ПФК), впервые описанный в 1990 году, заключается в приготовлении и высушивании геля для синтеза цеолитного материала с последующей обработкой паром при повышенных температуре и давлении [2]. В англоязычной литературе для описания данного метода используется общий термин «dry gel conversion» (метод сухого геля), который имеет два ответвления: «steam-assisted crystallization» (парофазная кристаллизация – вода) и «vapor-phase transport» (парофазная кристаллизация – темплат + вода) [3]. В первом случае в качестве структурообразующего агента выступает нелетучий темплат, например гидроксид тетрапропиламмония, во втором случае – летучий темплат, например триэтиламин [4].

В данной работе показаны широкие возможности парофазной кристаллизации на примере синтеза алюмосиликатных цеолитов (MFI, MEL), замещенных цеолитов (Fe-силикалит-1) и цеолитоподобных материалов (SAPO-34). Полученные материалы представлены агломератами из наночастиц с размером от 15 до 80 нм (рис. 1, а-г), обладают высокой кристалличностью и 100%-ым содержанием целевой фазы.

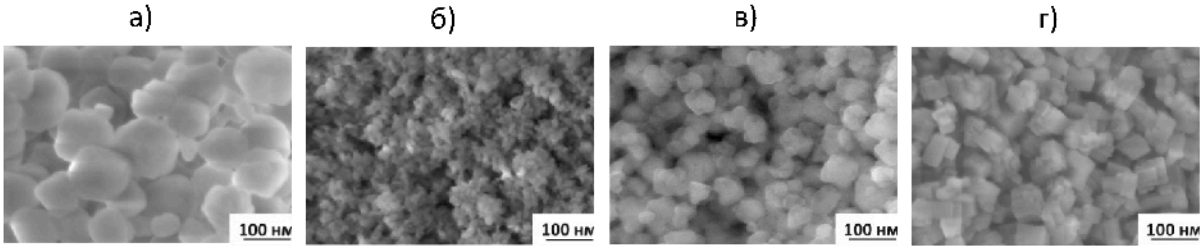


Рис. 1. Снимки СЭМ образцов, полученных методом ПФК с нелетучим темплатом для: а) ZSM-5, б) ZSM-11, в) Fe-силикалита-1, г) SAPO-34.

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

Литература:

[1] Tosheva L., Valtchev V.P. // Chemistry of Materials. 2005. Vol. 17, № 10. P. 2494–2513.
[2] Xu W. et al. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1990. № 10. P. 755.
[3] Воробкало В.А., Князева Е.Е., Иванова И.И. // Современные молекулярные сита. 2021. Vol. 3, № 1. P. 53–77.
[4] Kim M.H., Li H.X., Davis M.E. // Microporous Mater. 1993. Vol. 1, № 3. P. 191–200.

УД-2-9

Синтез бемита и байерита гидротермальным гидролизом гексагидрата хлорида алюминия в водных растворах и в твердой фазе

Добрынкин Н.М., Батыгина М.В., Носков А.С.
Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», Новосибирск, Россия
dbn@catalysis.ru; dobrynkin_nik@mail.ru

В работе рассмотрены вопросы синтеза оксигидроксидов алюминия гидротермальным гидролизом в водных растворах и в твердой фазе. Исследования проведены с использованием автоклава периодического типа при температуре от 443 до 503 К и давлении 1,6 -2,3 МПа с изменением таких параметров, как температура, давление, время пребывания реакционной смеси в реакторе, скорость потока газа вытеснения; количество промывок, время и скорость центрифугирования продуктов гидротермального разложения, время и температура сушки гидроксида алюминия. Изучено влияние ускоряющих гидролиз добавок на глубину процесса гидротермального разложения раствора хлорида алюминия. В качестве дополнительно вводимых компонентов использовали этанол, карбонат и гидрокарбонат натрия, термоактивированный оксид алюминия, карбамид и другие. Добавление этанола в реакционный раствор позволяет, по-видимому, за счет мягкого варьирования pH с 3.0 до 4.9, получить на выходе 11% бемита. Наиболее привлекательным оказалось введение карбамида в раствор хлорида алюминия, позволяющее осуществить полный гидролиз $AlCl_3$ (выше 99%) и получить высокодисперсный (нано) моногидроксид алюминия γ-AlOOH (бемит).

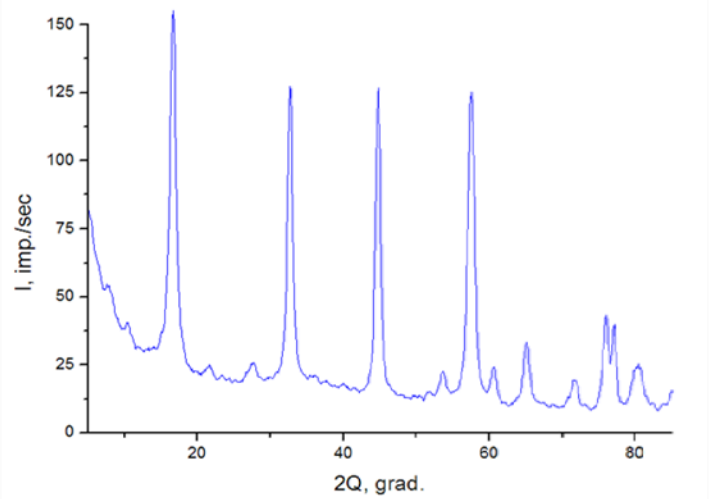


Рис. 1. Рентгенограммы полученных гидролизом образцов Al-O-H при использовании 20% раствора $AlCl_3$, при мольном соотношении $AlCl_3/(NH_2)_2CO$ = 0.67 (стехиометрия)

Полученные результаты показали, что использование карбамида в качестве ускоряющей гидролиз добавки, является наиболее эффективным способом осуществления процесса гидротермального гидролиза. При этом достигается высокий,

практически близкий к теоретическому (более 99,5 %) выход бемита. Кроме того, получаемые в процессе гидролиза образцы бемита обладают уникальными текстурными характеристиками, представляющими интерес для создания на их основе наноматериалов различного назначения.

Проведенный нами анализ термодинамических данных показал, что для усиления эффективности протекания гидротермального гидролиза без введения добавок в предложенном нами способе с удалением из зоны реакции хлористого водорода ключевым фактором является повышение концентрации исходного водного раствора гексагидрата хлорида алюминия. Экспериментально установлено, что гидротермальный процесс самогидролиза гексагидрата хлорида алюминия в твердой фазе с использованием воды кристаллогидрата приводит к образованию (в основном) тригидроксида алюминия - байерита и оксихлоридов алюминия с общим содержанием Cl в продукте не более 4%.

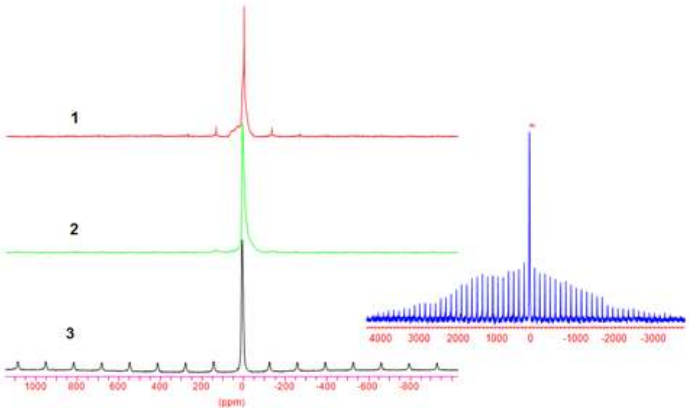


Рис. 2. Спектры 27Al MAS ЯМР продуктов самогидролиза гексагидрата хлорида алюминия (1, 2) и образца сравнения (3) – байерита.

Благодарность: 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] Батыгина М.В., Добрынкин Н.М., Носков А.С. // Цветные металлы. 2017. Т.2. С.51-55.
[2] Austin S., Glowacki A. //Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 2012. С.191-205.
[3] Hartman M., Trnka O., Šolcová O. //Ind. Eng. Chem. Res. 2005. Т.44 С.6591-6598.

УД-2-10

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

Родина В.О.[1], Булавченко О.А.[1], Кругляков В.Ю.[1], Коренев В.В.[2], Абрамов А.Г.[3], Рувинский П.С.[1], Яковлев В.А.[1]

1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

2 – АО ТВЭЛ, Москва, Россия

3 – ПАО СИБУР, Москва, Россия

pavel.ruvinsky@catalysis.ru

Оксид алюминия (ОА) обладает рядом качеств (высокая химическая стойкость, относительная инертность, высокая удельная поверхность и пористость), которые делают данный материал незаменимым носителем для ряда промышленных сорбентов и катализаторов (нефте-, газопереработка, каталитические нейтрализаторы) [1],[2]. Особое место в данном списке занимают катализаторы, использующие алюмооксидный носитель высокой чистоты (в частности, по содержанию Na, Fe, Si), такие как катализаторы риформинга, дегидрирования пропана. На данный момент, промышленное получение высокочистого ОА на территории РФ не реализовано. С учетом важности развития технологического суверенитета РФ, получение отечественного, высокочистого ОА является одним из приоритетов.

Особый интерес, с этой точки зрения, представляет нитратно-аммиачный способ переосаждения технического тригидроксида алюминия (гиббсита). Процесс заключается в растворении гиббсита в азотной кислоте с последующим осаждением аммиаком псевдобемитной фазы гидроксида алюминия, характеризующегося низким содержанием примесей (Na_2O и Fe_2O_3 на уровне < 0,005 % масс.). Преимуществами данного метода являются относительная простота реализации, невысокая стоимость исходного сырья и оборудования, также следует отметить, что побочным продуктом процесса является аммиачная селитра – ценное для промышленности соединение. Последующая термообработка гидроксида, позволяет получать высокочистый ОА, а также носители на его основе [3].

В данной работе представлены результаты исследования нитратно-аммиачного переосаждения от лабораторного до опытно-промышленного уровня. Целью работы являлось получение высокочистого оксида алюминия, а также носителей катализаторов на его основе (экструдированного и сферического оксида алюминия). Было проведено систематическое изучение ключевых стадии процесса приготовления гидроксида алюминия от растворения гиббсита, до осаждения и старения осадка, сушки и прокаливания. Также были проведены исследования в области процессов получения носителей катализаторов на основе высокочистого гидроксида алюминия, путем экструзии и капельного формования, с нароботкой опытно-промышленных партий соответствующих носителей. Результаты проведенных исследований являются основополагающими для разработки промышленной технологии получения высокочистого ОА нитратно-аммичным способом.

УД-2-10

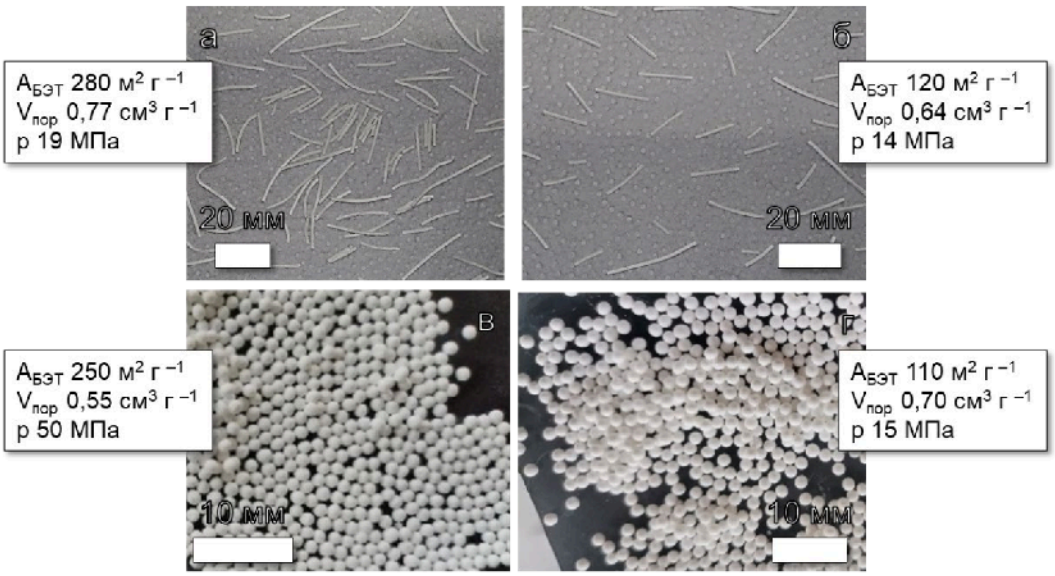


*Рис. 1. Носители катализаторов на основе высокочистого ОА. Экструдаты трилистника: γ-Al_2O_3 (**а**) и ϑ-Al_2O_3 (осн. вещество, **б**), сферические носители на основе γ-Al_2O_3 (**в**) и ϑ-Al_2O_3 (осн. вещество, **г**). На рисунке указаны удельная площадь поверхности и объем пор по БЭТ, прочность на раздавливание (аналогично ASTM D4179).*

В рамках представленного исследования были выявлены зависимости свойств осадка (пористая стуктура, фазовый состав) от условий осаждения (температура, pH, режим старения). Показано, что pH и время старения играют ключевую роль в контроле текстурных характеристик продукта. С применением *in situ* РФА СИ была выявлена динамика фазовых переходов в высокотемпературной области оксида алюминия, что позволило подобрать оптимальные условия термообработки псевдобемита с целью максимизации выхода θ-Al_2O_3. Исследования в области приготовления носителей на основе ОА, путем экструзии и капельного формования, выявили ключевые зависимости характеристик готового продукта от условий формования и термообработки. В частности, показано, что изменения давления экструзии, вязкости экструзионной массы или суспензии, термо-режима, которому подвергаются отформованные гидроксидные заготовки (скорость нагрева, длительность выдержки при заданной температуре), позволяет управлять текстурными и прочностными характеристиками получаемых алюмооксидных носителей.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержки со стороны ББФ, код темы FWUR-2024-0038.

Литература:

[1] Пахомов НА. Научные основы приготовления катализаторов: введение в теорию и практику. Новосибирск: СО РАН; 2011.

[2] Иванова АС. Оксид алюминия: применение, способы получения, структура и кислотно-основные свойства. Промышленный Катализ в Лекциях, Москва: Калвис; 2009, р. 7–56.

[3] Дзисько ВА, Иванова АС. Основные Методы Получения Активного Оксида Алюминия. Известия Сибирского Отделения Академии Наук СССР 1985;5:110–9.

УД-2-11

Модифицированные алюмооксидные носители для катализаторов процесса гидроочистки прямогонных дизельных фракций

Артюшевский Д.И.
Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II, Санкт-Петербург, Россия
dmitriy.lyazga@gmail.com

Снижение содержания серы в дизельных топливах продиктовано современными экологическими нормами, которые также предполагают дополнительные требования к эффективности катализаторов гидроочистки (ГО). Носители таких катализаторов обладают рядом функций и свойств, которые оказывают влияние на процесс сероочистки [1]. В данной работе проведено сравнение катализаторов ГО на Al_2O_3-носителях, модифицированных фосфором P или бором B, в процессе ГО прямогонной дизельной фракции (ПДФ). Показано влияние природы выбранного кислотного компонента на эффективность очистки от серы и крекинга ароматических соединений.

Каталитической гидроочистке была подвергнута ПДФ, содержание серы в которой было 1,7 масс. %, моноароматических УГ – 23,2 масс. %, диароматических УГ – 12,8 масс. % и триароматических УГ – 0,7 масс. %. Носители катализаторов ГО были приготовлены на основе промышленного псевдобемитсодержащего сырья с использованием добавки раствора азотной кислоты в соотношение 0,03 г HNO_3/г Al_2O_3, а также фосфорной или борной кислот (таблица 1). Сформованные пасты были экструдированы через фильеры круглого сечения диаметром 2 мм. Полученные гранулы подвергали сушке и ступенчатой термообработке с конечной температурой выдержки при 700 °C в течение 3 часов. Катализаторы ГО были получены методом пропитки на полную влагоемкость [2] с введением Co и Mo как основных активных элементов. Общее содержание молибдена в катализаторе – 12 % масс., кобальта – 3 % масс.

Таблица 1. Параметры приготовления и свойства готовых катализаторов

Образец	Модификатор	Содержание модиф., % масс.	Мода пор, нм	V^{N2}, $см^3/г$	V^{H2O}, $см^3/г$	$S_{уд}$, $м^2/г$	Мех. прочн., МПа
НГ-1	P_2O_5	2,1	6,2	0,45	0,48	147	8,78
НГ-2	B_2O_3	7,0	5,7	0,46	0,53	149	5,87

Сульфидирование приготовленных катализаторов было проведено после их загрузки в испытательные реактора сульфидирующей смесью, содержащей ПДФ и диметилдисульфид, общее количество серы в которой составляло 2,5 % масс. Данный процесс вели до 330 °C в течение 2 часов. Испытания катализаторов проводили при

давлении - 4 МПа, объемной скорости подачи ПДФ - 1,0 $ч^{-1}$ или 0,5 $ч^{-1}$, кратности циркуляции водорода 350 нл/л и температуре 340 – 380 °С.

Сравнение содержания серы и ароматических углеводородов в продуктах ГО представлено на рисунке 1.

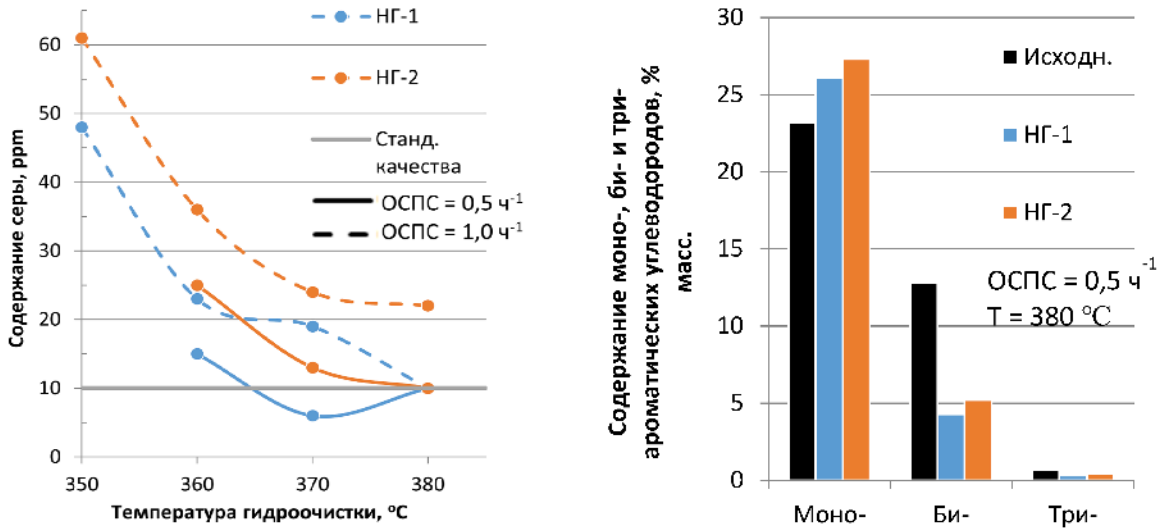


Рисунок 1. Содержание серы (слева) и состав ароматических соединений в продуктах гидроочистки (справа)

В результате испытаний представленные катализаторы показали высокую эффективность по отношению к удалению серы и крекингу ароматических соединений. При этом катализатор на основе носителя с добавлением фосфора показал большую способность к разложению би- и три-ароматических соединений, а содержании серы в продуктах достигает значение менее 10 ppm. Общее количесво ароматических соединений в продуктах гидроочистки для образцов НГ-1 и НГ-2 соответсвенно составило 35,3 и 38,5 % масс., значительная часть которых приходится на моно-ареновые углеводороды.

Модифицированные носители, приготовленные из псевдобемитсодержащего сырья, повышают производительность катализаторов гидроочистки, даже без применения гранул специального профиля. Применение фосфора в сравнение с бором увеличивает эффективность процесса ГО ПДФ. При температуре 370-380 °С и объемной скорости 0,5 $ч^{-1}$ очистка ПДФ соответствует нормам Евро-5.

Литература:

[1] Коноплин Р. Р., Кондрашева Н. К., Парфенова Л. В. К вопросу о технологии производства отечественных катализаторов гидроочистки (обзор) //Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2020. – №. 53. – С. 35-43.

[2]. Oliviero L. et al. Organic additives for hydrotreating catalysts: A review of main families and action mechanisms //Catalysis Today. – 2021. – Т. 377. – С. 3-16.

УД-2-12

Галлуазит — природный материал для «нанореакторов» синтеза Фишера–Тропша

Елисеев О.Л.[1,2], Мазурова К.М.[1], Ставицкая А.В.[1]
1 – РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, Москва, Россия
2 – Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия
oleg@ioc.ac.ru

Процессы «газ в жидкость», «уголь в жидкость», «биомасса в жидкость» сегодня рассматриваются как перспективные процессы на базе альтернативных источников углеводородного сырья для производства горюче-смазочных материалов, высокочистых парафинов, продуктов основного органического синтеза. В синтетических углеводородах отсутствуют серо- и азотсодержащие примеси, ароматические соединения. Это позволяет получать топлива с высокими экологическими характеристиками, высококачественные моторные масла, которые выпускаются компаниями Sasol, Shell, Rolf.

Несмотря на долгую историю синтеза Фишера–Тропша, по-прежнему актуальной является задача повышение активности и селективности катализаторов гидрирования CO. Перспективными и быстро развивающимися направлениями являются получение низших олефинов и спиртов C_2–C_4 из синтез-газа, активно исследуется гидрирование CO_2 в высшие углеводороды. Разнообразие процессов и задач в области каталитического гидрирования CO_X требует разработки принципиально новых каталитических систем.

Нами впервые предложено использовать в качестве носителя для катализаторов синтеза Фишера–Тропша природный алюмосиликат галлуазит, имеющий уникальное строение нанотрубок с внутренним диаметром 10–30 нм. В докладе описываются методы получения моно- и биметаллических Ru и Co катализаторов с использованием микроволнового воздействия и комплексообразующих агентов для селективной локализацией кристаллитов металлов внутри и снаружи нанотрубок. Катализаторы были охарактеризованы комплексом современных физико-химических методов. Испытания в проточной установке гидрирования CO под давлением позволили выявить закономерности структура–свойство, разработать каталитические системы с высокой производительностью по высшим углеводородам, перспективные для доминирующей на рынке синтетических топлив технологии «средних дистиллятов».

Работа выполнена при поддержке РНФ, грант № 24-73-10225

Литература:

[1] Stavitskaya A., Mazurova K., Kotelev M., Eliseev O., Gushchin P., Glotov A., Kazantsev R., Vinokurov V. // Molecules 2020. V. 25 (8). P. 1764.
[2] Mazurova K., Glotov A., Kotelev M., Eliseev O., Gushchin P., Rubtsova M., Kazantsev R., Vinokurov V., Stavitskaya A. // Science and Technology of Advanced Materials 2022. V. 23 (1). P. 17

УД-2-14

Платиноуглеродные электрокатализаторы на основе моноразмерных наночастиц для водородо-воздушных топливных элементов: синтез как наука, микроструктура, свойства

Гутерман В.Е.[1,2], Паперж К.О.[1,2], Герасимова И.А.[2], Даниленко М.В.[1], Канцыпа И.В.[1]
1 – Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия
2 – ООО «ПРОМЕТЕЙ РД», Ростов-на-Дону, Россия
guter@sfedu.ru

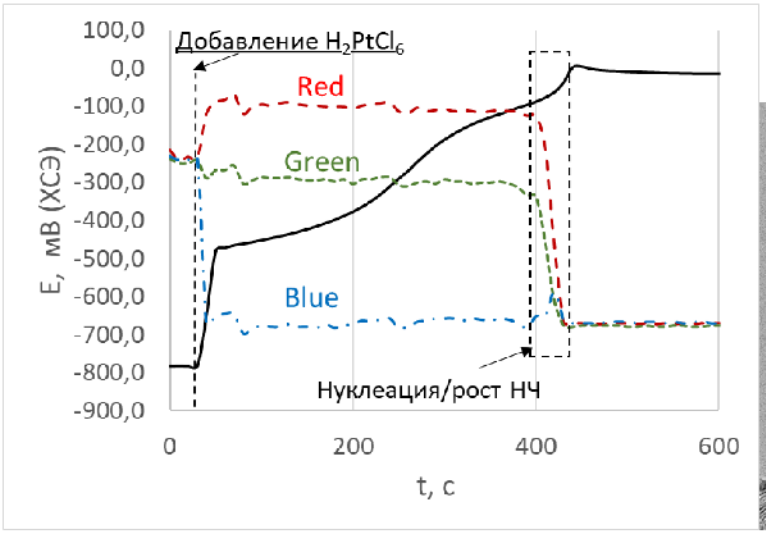
Водородо-воздушные топливные элементы с протонопроводящей полимерной мембраной (ПОМ ТЭ) – перспективные устройства прямого превращения химической энергии в электрическую. Они мобильны, экологичны, имеют высокий к.п.д. и могут применяться в самых разнообразных энергопотребляющих устройствах и механизмах. Токогенерирующие реакции электроокисления H_2 и электровосстановления O_2 (РВК) протекают в пористых каталитических слоях, нанесенных с обеих сторон полимерной мембраны. Лучшими электрокатализаторами для обеих реакций являются платина и ее сплавы. Их замена на бесплатиновые катализаторы невозможна, как минимум, в среднесрочной перспективе, поскольку это привело бы к существенному снижению функциональных характеристик ПОМ ТЭ [1]. Коммерческие платиноуглеродные (Pt/C) катализаторы представляют собой наночастицы (НЧ) Pt или ее сплавов с d-металлами, нанесенные на частицы углеродного носителя. Управление составом и микроструктурой Pt/C и PtM/C катализаторов – путь к повышению их активности и стабильности.

К сожалению, многие методы синтеза Pt/C и PtM/C материалов до сих пор остаются соединением науки и искусства, и с трудом поддаются масштабированию. Проведенное нами исследование позволило разработать простые и удобные quasi-in-situ методы контроля за кинетикой многостадийного превращения Pt(IV) в НЧ в технологических средах, и получить высокоактивные Pt/C электрокатализаторы на основе монодисперсных НЧ. Превращение *Pt(IV)→Pt(II)→Pt(0)→Pt(0)_x* сопровождается характерным изменением окраски растворов, поэтому измерение интенсивности цветовых компонент этой окраски позволило четко идентифицировать стадии нуклеации/роста НЧ. Параллельное измерение редокс-потенциала реакционной среды, величина которого определяется природой и концентрацией присутствующих в реакционной среде окисленных и восстановленных форм, также позволило отслеживать превращения, протекающие в том числе и в углеродных суспензиях. Изучение влияния природы восстановителя, состава раствора (суспензии), природы и концентрации прекурсора платины и углеродного носителя, pH и некоторых других факторов на кинетику превращения, а также на микроструктуру продукта – Pt/C материала, сделало возможным оптимизацию методик жидкофазного синтеза и решение задачи

воспроизводимого и масштабируемого получения Pt/C катализаторов с заданным размером НЧ и очень малой дисперсией их размерного распределения.

В качестве примера на рис. 1 приведены зависимости трех компонент окраски раствора, а также редокс потенциала среды от времени в процессе одного из вариантов полиольного синтеза Pt/C. Момент скачкообразного изменения интенсивностей цветов соответствует стадии нуклеации/роста НЧ платины. Малый размер НЧ, их узкое размерное и равномерное пространственное распределение (рис. 2) – причины, обусловившие высокие значения площади электрохимически активной поверхности (более 100 $м^2$/г(Pt) и активности катализатора в РВК. Превосходя коммерческие аналоги производства компании Johnson Matthey по активности в РВК, полученные нами катализаторы не уступают им по стабильности, несмотря на меньший размер НЧ [2]. По-видимому, это обусловлено элиминированием процесса Оствальдовского созревания НЧ вследствие их моноразмерности.

Отметим, что разработанные меры контроля жидкофазным синтезом и управления микроструктурой платиносодержащих катализаторов, а также сами методики синтеза используются компанией ПРОМЕТЕЙ РД (Ростов-на-Дону) при масштабированном коммерческом производстве электрокатализаторов для ПОМ ТЭ.



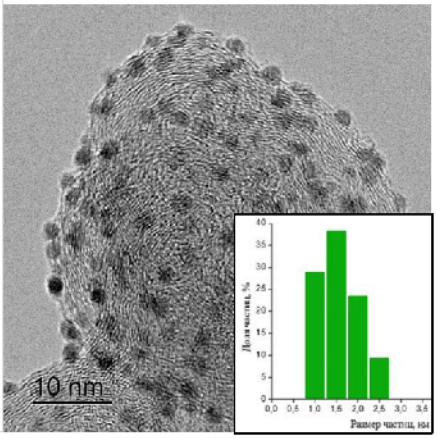


Рис. 1. Изменение редокс потенциала и трех компонент окраски реакционной среды в процессе полиольного синтеза наночастиц платины.

Рис. 2. ПЭМ микрофотография синтезированного Pt/C катализатора и гистограмма размерного распределения НЧ платины в нем.

Благодарности: Исследование выполнено при поддержке Программы стратегического академического лидерства Южного федерального университета ("Приоритет 2030").

Литература:

[1] Dustin Banham, Siyu Ye // ACS Energy Letters. 2017. V. 2(3). P. 629–638.

[2] Paperzh K.O., Alekseenko A.A., Safronenko O.A., Volochaev V.A., Pankov I.V., Guterman V.E. // Beilstein J. Nanotechnol. 2021. V. 12. P. 593-606.

УД-2-15

Катализаторы на основе бумаги из сплетенных углеродных нанотрубок

Димиев А.М., Прыткова А.В., Хайруллин А.Р.
Казанский федеральный университет, Казань, Россия
АМДимиев@kpfu.ru

В гетерогенном катализе особый интерес представляют металлические катализаторы на углеродном носителе, который позволяет использовать их в электрохимических процессах, включая топливные элементы. Для подобных катализаторов важными характеристиками остаются развитая поверхность и электропроводность носителя. В данном аспекте, углеродные нанотрубки являются непревзойденным материалом. Для непосредственного использования в реальных изделиях часто предпочтительной формой катализатора является не порошок, а самоподдерживающиеся двумерные и трехмерные материалы.

В данной работе мы демонстрируем изготовление двумерного носителя из углеродных нанотрубок, именуемого далее «бумага из углеродных нанотрубок» (БУН), а также электрохимического нанесения на него золота и платины. Также мы демонстрируем нанесение этих металлов на нетканый углеродный материал из углеволокна.

Имеющиеся в литературе попытки создания двумерных материалов из углеродных нанотрубок представляют собой изготовление так называемой «bucky paper», изготовленной из обычных нанотрубок типа HipCo с помощью ПАВов, используемых для склеивания нанотрубок [1,2]. Предложенные методы не позволяют получить БУН достаточно тонкую и одновременно прочную для ее реального применения в производственных процессах.

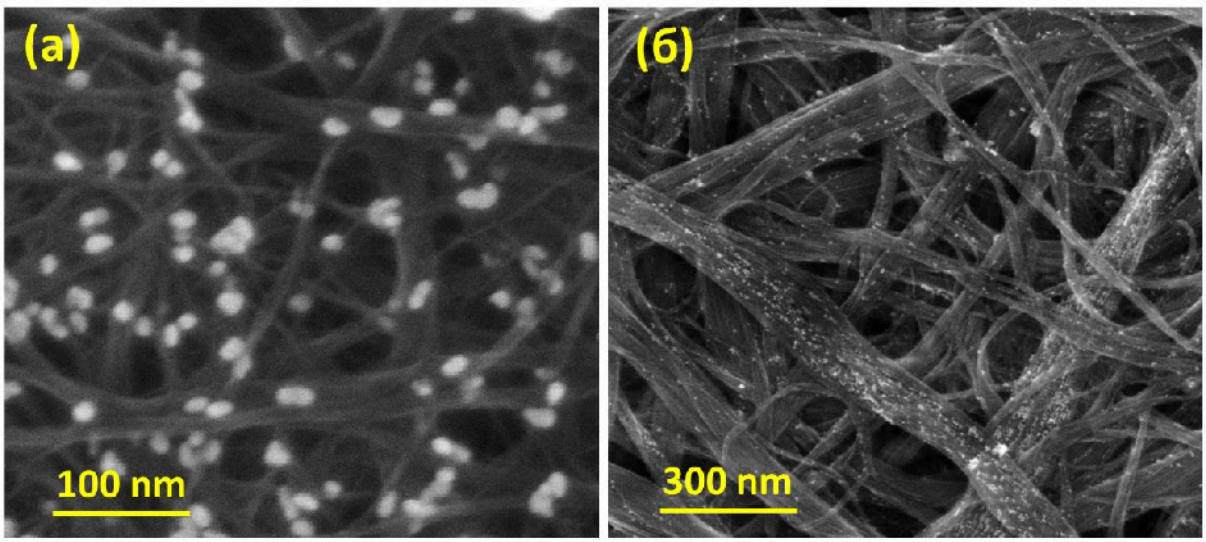


Рис. 1. Изображения СЭМ для наночастиц золота (а) и платины (б) на БУН

В нашем подходе мы произвели частичную окислительную модификацию УНТ марки Tuball производства OCSiAl, позволяющую получить тонкую, прочную и электро-

проводящую БУН, о чем свидетельствует характеризация методами ТГА и Рамановской спектроскопии. Далее электрохимическим методом мы «посадили» на нанотрубки золото и платину в виде наночастиц размерностью от 10 до 40 нм. Наночастицы плотно и равномерно покрывают поверхность нанотрубок (Рис. 1а,б).

Аналогичным образом, наночастицы золота были синтезированы электрохимически на нетканом материале из углеволокна. Изображения СЭМ (Рис. 2) демонстрируют что наночастицы металла плотно и равномерно покрывают поверхность углеволокна.

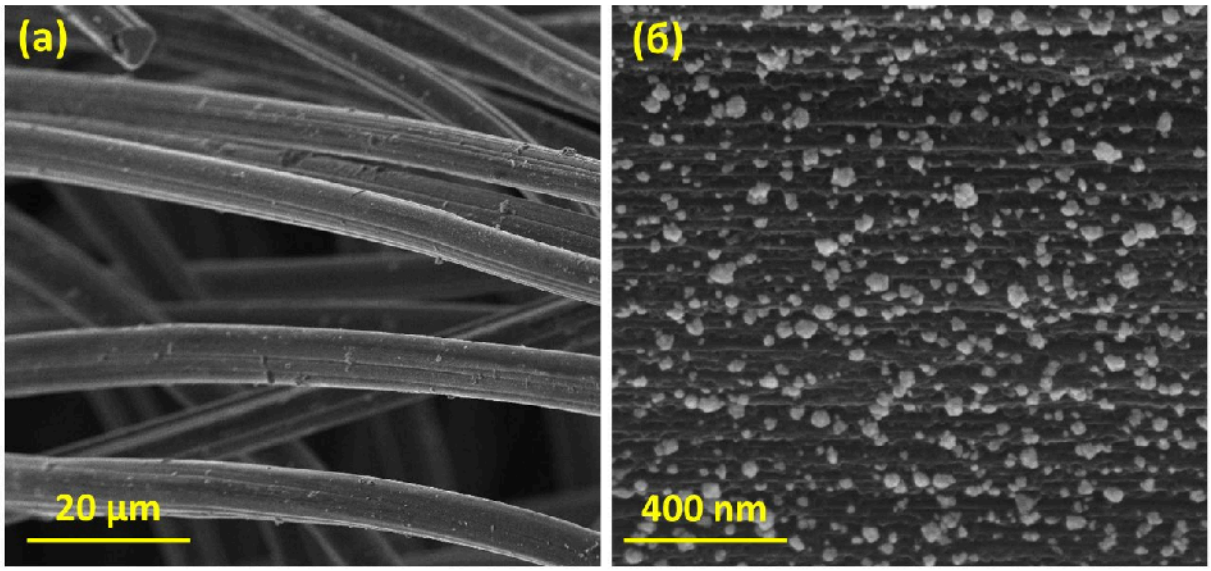


Рис. 2. Изображения СЭМ для наночастиц золота на ватине из углеволокна при двух различных увеличениях

Таким образом, нами разработана линейка двумерных и трехмерных материалов, представляющих собой наночастицы золота и платины на самоподдерживающемся углеродном носителе, для использования в гетерогенном катализе, в том числе в топливных элементах.

Благодарности: Работа выполнена за счет средств, выделенных Казанским Федеральным Университетом для выполнения проекта «Материалы для устойчивой энергетики и жизнедеятельности»

Литература:

[1] M. Endo et al. // Buckypaper from coaxial nanotubes. Nature, 2005. Т.433. С.476.
[2] Yang et al. // Removal of natural organic matter in water using functionalized carbon nanotube buckypaper. Carbon, 2013. Т.59. С.160-166.

УД-2-16

Катализаторы метанирования CO_2 на основе никеля, оксида церия и углеродных нанотрубок

Деревщиков В.С.[1,2,3], Кузнецов В.Л.[2,3], Аллерборн И.Ф.[2], Сукнев А.П.[2], Мосеенков С.И.[2]
1 – Институт математики СО РАН, Новосибирск, Россия
2 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
3 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия
derevsh@catalysis.ru

Для решения проблемы роста концентрации диоксида углерода в атмосфере Земли перспективным направлением может стать создание инфраструктуры по улавливанию и переработке CO_2 в химические энергоносители, позволяющие запасать энергию возобновляемых источников [1]. Перспективным способом утилизации CO_2 является его превращение по реакции Сабатье в метан на никелевых гетерогенных катализаторах [2]:

$$CO_2 + 4\ H_2 \rightarrow CH_4 + 2\ H_2O \qquad (1)$$

Целью данной работы являлась разработка новых активных катализаторов на основе носителя из углеродных нанотрубок (УНТ) для конверсии CO_2 в метан. Ni-Ce катализаторы были приготовлены методом пропитки по влагоемкости гранулированного носителя из УНТ раствором нитратов никеля и церия. После пропитки и сушки на воздухе гранулы были прокалены при 500 °C в атмосфере аргона для превращения нитрата никеля и церия в соответствующие оксиды. Образцы катализаторов были охарактеризованы набором физико-химических методов (СЭМ, низкотемпературная адсорбция азота, РФА, РФЛС). Определение каталитической активности катализаторов в реакции метанирования проводили в проточном реакторе в термопрограммируемом режиме. Концентрации реагентов и продуктов на выходе из реактора определяли масс-спектрометрическим методом. В качестве образца сравнения использовали промышленный катализатор НИАП-07, содержащий 28 мас. % Ni. Полученные зависимости концентрации продукта реакции – метана от температуры представлены на Рис. 1.

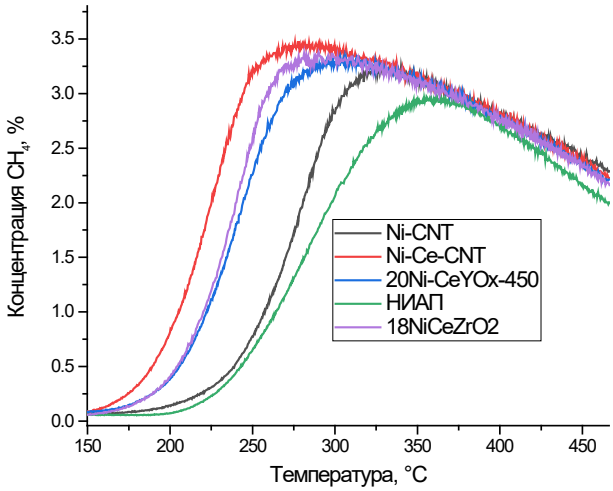


Рис. 1. Зависимость концентраций CH_4 от температуры при метанировании газовой смеси (16.8%H_2+4%CO2+Ar) на различных никелевых системах.

В рамках проведенной работы установлено, что катализаторы с углеродным носителем Ni-CNT, Ni-Ce-CNT, содержащие ≈ 20 мас.% Ni, обладали каталитической активностью, существенно превосходящей каталитическую активность коммерческого катализатора НИАП-07 (Рис. 1.). Следует отметить, что НИАП-07 содержит большее количество активного компонента (Ni) по сравнению с Ni/CNT. Максимальный выход метана наблюдался при T=276 °C на образце Ni-Ce-CNT. Высокая удельная каталитическая активность катализаторов на основе углеродных нанотрубок связано, вероятно, с оптимальным гидродинамическим режимом массобмена реакционной смеси в порах катализатора, а также с оптимальной текстурой нанотрубок, способствующей сохранению активного компонента катализатора в высокодисперсном состоянии в процессе метанирования. Полученный результат показывает перспективность каталитических систем на основе УНТ для проведения метанирования диоксида углерода, закладывает основу для дальнейших исследований в этом направлении, в частности в направлении разработки и математического моделирования систем метанирования диоксида углерода.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0038), а также при поддержке РНФ (проект № 21-71-20003).

Литература:

[1] Jiang L., et al. Sorption direct air capture with CO_2 utilization // Progress in Energy and Combustion Science. 2023. V.95. P. 101069.
[2] Italiano C.; et al. CO and CO_2 methanation over Ni catalysts supported on CeO_2, Al_2O_3 and Y_2O_3 oxides //Appl. Catal. B. 2020. V. 264. P. 118494.

УД-2-17

Электрохимический синтез и каталитические свойства 2-этилгексаноата хрома (III) – прекатализатора процесса гомогенной тримеризации этилена

Иванов А.С.[1,2], Сухов А.В.[1,2], Никитин М.М.[1], Сафонов М.С.[1], Яхваров Д.Г.[1,2]
1 – Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия
2 – Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия
minanderybit@mail.ru

Линейные альфа-олефины (ЛАО) – *н*-алкены с терминальной двойной связью, являются важными промежуточными продуктами химической промышленности, широко используемыми для производства различных сополимеров полиэтилена, синтетических смазочных материалов, спиртов, пластификаторов и детергентов, поверхностно-активных веществ и т.д. [1,2]. Рынок ЛАО весьма значителен и имеет высокий темп роста. Исследования мировых компаний, таких как «Chevron Phillips Chemical Company», «Sasol», «Dow Global Technologies», «LG Chem», «Axens», «Linde AG», «SABIC», «Nova Chemicals» и других, направлены на разработку новых катализаторов селективной тримеризации этилена до гексена-1 [3].

В данной работе представлена новая электрохимическая технология синтеза 2-этилгексаноата хрома (III) $Cr(2\text{-}EH)_3$ - основного компонента высокоселективной каталитической системы гомогенной тримеризации этилена до гексена-1 (схема 1, таблица 1) [4].

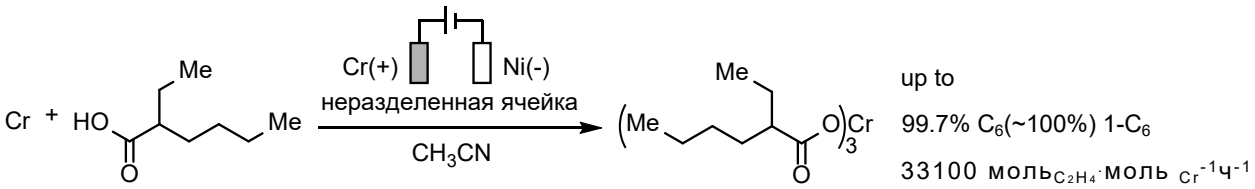


Схема 1. Электросинтез $Cr(2\text{-}EH)_3$

*Таблица 1. Результаты каталитических тестов. *Реф. – химически синтезированный $Cr(2\text{-}EH)_3$*

Образец	Фоновый электролит	α-C_6, %	TOF, моль$_{C_2H_4}$·моль$_{Cr}^{-1}$·ч$^{-1}$
№1	Et_3N·HCl (0.1M)	96.5	32200
№2	Et_3N·HCl (0.1M)	99.3	18300
№3	LiCl (0.01M)	98.1	8100
№4	Bu_4NBr (0.1M)	98.2	11400
№5	Et_3N·HCl (0.1M)	99.1	15500
№6	Et_3N·HCl (0.1M)	99.4	33100
№7	Et_3N·HCl (0.1M)	99.2	28700
*Реф.	-	97.2	21300

УД-2-17

В работе исследовано влияние состава фонового электролита, плотности тока и температуры электрохимического процесса на каталитические свойства полученного прекатализатора. При использовании метода in situ спектроэлектрохимии установлено, что в качестве электрохимического посредника в ходе электросинтеза $Cr(2\text{-EH})_3$ могут выступать различные анионы используемой фоновой соли (рис. 1).

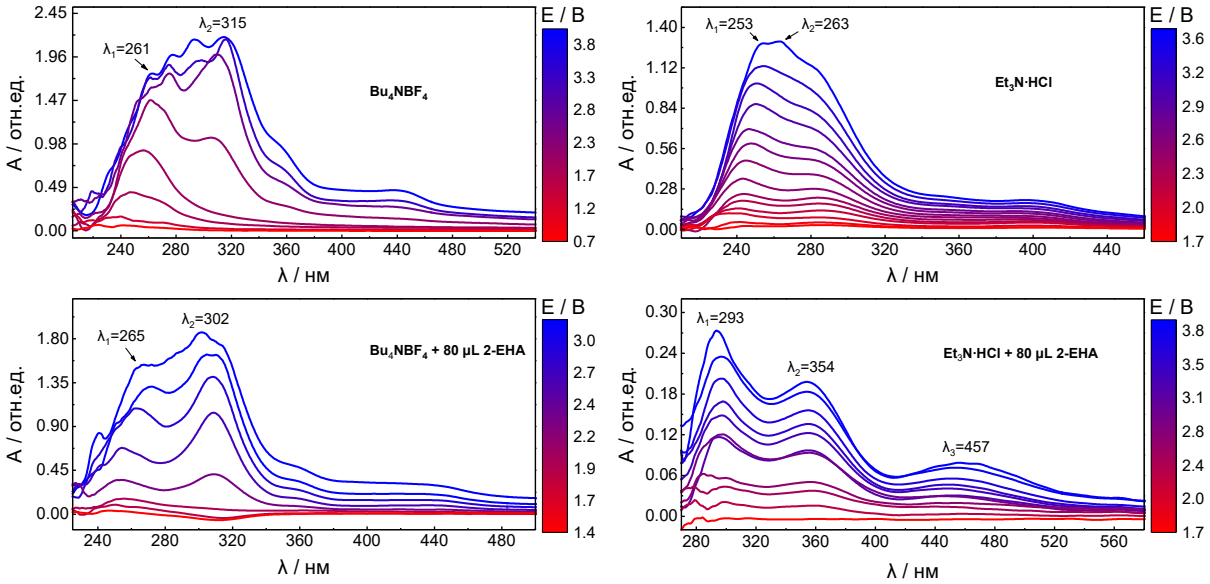


Рис. 1. Спектроэлектрохимическое исследование электрорастворения Cr-электрода (анода)

Исходя из экспериментально полученных кинетических кривых был предложен механизм электрохимического анодного растворения металлического хрома и получения целевого продукта - 2-этилгексаноата хрома (III).

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Стратегического Академического Лидерства Казанского федерального университета «ПРИОРИТЕТ-2030».

Литература:

[1] Bekmukhamedov G. E., Sukhov A. V., Kuchkaev A. M., Yakhvarov D. G. // Catalysts. 2020. V. 10. N. 498.
[2] Gharajedaghi S., Mohamadnia Z., Marefat M., Habibi Y., Ahmadi E., Zakavi S. // Applied Organometallic Chemistry. 2024. V. 38. N. e7431.
[3] Alferov K.A. Belov G. P., Meng Y. // Applied Catalysis A: General. 2017. V. 542. P. 71-124.
[4] Яхваров Д.Г., Иванов А.С. Сухов А.В. // Патент РФ № 2822543 от 09.07.2024, приоритет от 22.12.2023.

УД-2-18

Глубокое окисление метана на Pd-стекловолокнистых катализаторах, приготовленных методом CVD

Сукнёв А.П.[1], Доровских С.И.[2], Корецкая Т.П.[2], Викулова Е.С.[2], Деревщиков В.С.[1]
1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
2 – Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск, Россия
suknev@catalysis.ru

Реакции глубокого окисления углеводородов лежат в основе процессов очистки газовых выбросов от летучих органических соединений (ЛОС). Наибольшую активность в глубоком окислении проявляют платиновые и палладиевые катализаторы.

Традиционные катализаторы дожига на основе нанесенных благородных металлов (0.2-0.6%масс.) обладают рядом недостатков, таких, как недостаточные селективность в глубоком окислении, термическая устойчивость к спеканию и к каталитическим ядам, а также их высокая стоимость.

Перспективными носителями для катализаторов окисления ЛОС, обеспечивающими их термическую стабильность, химическую инертность и устойчивость к дезактивации, могут быть силикатные стекловолокнистые материалы (СВК). Катализаторы на основе таких материалов показали высокие значения активности и селективности в ряде каталитических реакций (глубокое окисление углеводородов, селективное гидрирование ацетилена, деструкция хлорорганики, очистка промышленных газов от ЛОС и т.п.) [1,2]. Традиционно, для приготовления СВК используют метод пропитки (ионного обмена) с последующим отжимом ткани на валках, сушкой и прокалкой.

В настоящей работе для нанесения палладия на поверхность СВК впервые был использован метод химического осаждения из газовой фазы (CVD). Преимуществом этого подхода по сравнению с традиционной пропиткой является сокращение числа стадий приготовления. Использован летучий предшественник, не содержащий атомы кислорода в составе: $(CH_3)_2Pd(tmeda)$ (tmeda = N,N,N’,N’-тетраметилэтилендиамин) [3]. СВК носитель помещали в CVD реактор проточного типа и прогревали до 250°C, а пары предшественника при пониженном давлении доставляли к носителю потоком Ar и восстанавливали водородом. Полученный таким способом образец содержал ~0.07 % масс. Pd. В качестве катализатора сравнения использовали образец, приготовленный методом пропитки хлоридом тетрамминпалладия (II) с последующим отжимом на валках и прокалкой 350°C (~0.04 % масс. Pd).

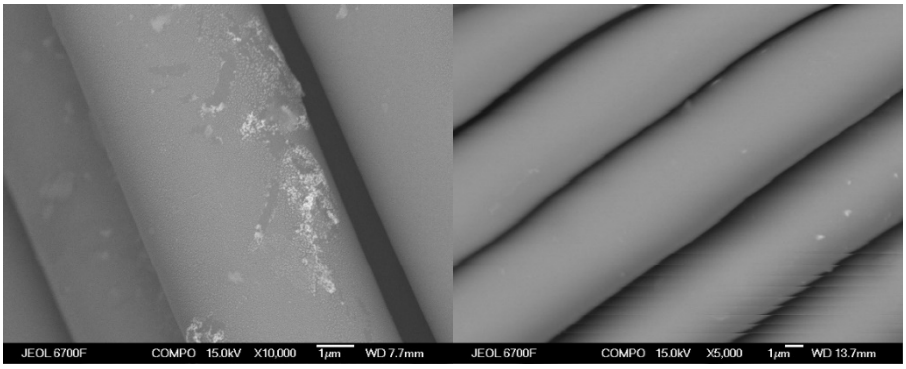


Рис. 1. СЭМ изображения поверхности катализаторов, приготовленных методом CVD (слева) и пропиткой (ионным обменом) (справа).

Из данных СЭМ (Рис.1) следует, что в случае катализатора CVD поверхность стекловолокна покрыта агломератами палладия в виде островков, переходящих в непрерывную пленку, а в случае пропиточного катализатора на поверхности присутствуют индивидуальные кластеры палладия размером менее 5 нм.

Образцы были испытаны в реакции глубокого окисления метана в термопрограммируемом режиме с масс-спектрометрическим анализом газовой смеси. Полученные зависимости конверсии метана от температуры представлены на Рис. 2. Видно, что в целом характер полученных кривых совпадает, хотя катализатор CVD имеет меньшую температуру зажигания. В длительных испытаниях при 450°C этот образец стабильно работал без снижения активности.

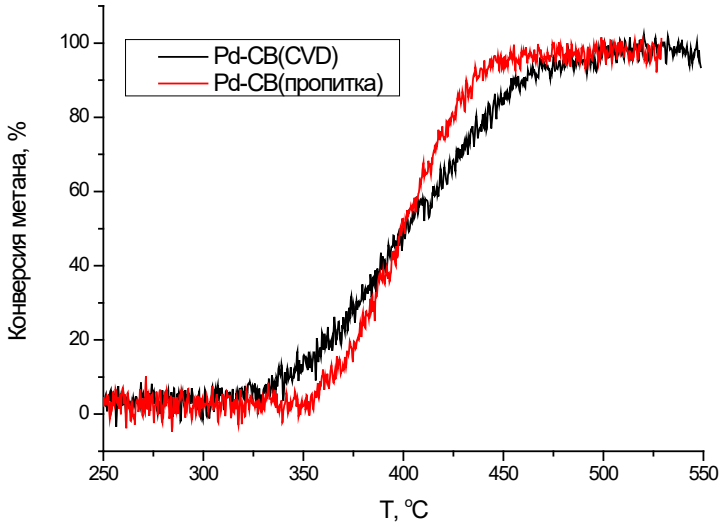


Рис. 2 Зависимость конверсии метана от температуры при нагреве (5К/мин) образцов Pd/CB (0.33 г) в смеси 0.24%CH_4+14.6%O_2+Ar (1 мл/с).

Полученный результат показывает перспективность использования метода CVD как эффективного метода синтеза СВК, а также закладывает основу для дальнейших исследований в этом направлении, в частности для отработки режимов нанесения металлов на поверхности стекловолокон, поиска способов стабилизации активного компонента на поверхности катализаторов.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственных заданий Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0038) и Института неорганической химии СО РАН (проект 121031700313-8).

Литература:

[1] Бальжинимаев Б.С. Катализ частицами платины и палладия, стабилизированными в объеме стекловолокнистых материалов // Успехи химии. 2020. Т.89(11). С. 1184-1203.
[2] Загоруйко А.Н., Лопатин С.А. // Структурированные каталитические системы на основе стекловолокнистых катализаторов. Новосибирск, издательство НГТУ, 2018.
[3] Yuan Z., Jiang D., Naftel S.J., Sham T.K., Puddephatt R.J. Dimethylpalladium (II) complexes as precursors for chemical vapor deposition of palladium // Chem. Mater. 1994. V.6(11). P. 2151-2158.

УД-2-19

Восстановление сложных оксидов как метод синтеза металл-оксидных катализаторов

Шляхтин О.А.[1], Малышев С.А.[1,2], Тимофеев Г.М.[1], Мазо Г.Н.[1]
1 – Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия
2 – Факультет наук о материалах, Университет МГУ-ППИ в Шэньчжэне, КНР
oleg@inorg.chem.msu.ru

При синтезе современных металл-оксидных катализаторов все шире применяются процессы высокотемпературного восстановления многокомпонентных оксидных соединений, содержащих все необходимые катионы. При этом в большинстве случаев используется так называемая активация катализатора – предварительное восстановление оксидных соединений-прекурсоров водородом или реакционной смесью в реакторе перед началом основного катализируемого процесса, протекающего в газовой фазе при повышенных температурах. Условия активации при этом обычно выбираются достаточно произвольным образом, а характер протекающих при восстановлении топохимических процессов и микроструктура образующихся металл-оксидных нанокомпозитов до начала основной реакции, как правило, никак не контролируются. Отсутствие этой информации существенно ограничивает возможности контроля и сознательного управления свойствами синтезируемых таким образом катализаторов. Количество имеющихся в литературе данных о процессах восстановления многокомпонентных оксидных соединений также весьма ограничено. Их анализ, как правило, сводится к качественному эмпирическому описанию кривых термопрограммируемого восстановления (ТПВ) этих соединений.

Поскольку катализаторы на основе никеля являются одним из наиболее востребованных видов этих материалов, в качестве объектов изучения в работе использовались различные виды никелатов, потенциально пригодных в качестве оксидных прекурсоров. Для этого были разработаны методики синтеза ряда перовскитоподобных соединений $R_{2-x}A_x(Ni,Co)O_{4\pm\delta}$ (R = Nd,Sm,Eu; A = Ca,Sr) со структурой K_2NiF_4, для которых исследованы структурные особенности и уточнены границы областей существования твердых растворов, а также никелатов лантана с различным соотношением La/Ni [1-6]. В качестве основного метода синтеза использовались различные варианты криохимического метода.

Исследование процессов восстановления указанных соединений в смеси Ar/H_2 методом ТПВ с последующим анализом промежуточных и конечных продуктов реакции показало, что во всех исследованных случаях процесс восстановления протекает в две отчетливо различимых стадии. Протекание первой из них при температурах 350–500°C сопровождается образованием кристаллических промежуточных продуктов реакции со структурой, близкой к структуре первоначального соединения, и восстановлением Ni^{3+} преимущественно до Ni^{2+}. На второй стадии процесса происходит полное разложение

сложных оксидов с образованием кристаллических никеля и/или кобальта и оксидов редкоземельных элементов, кальция и стронция. Температура завершения этой стадии значительно отличается для различных соединений и изменяется от 520°C для никелатов лантана до 950°C для $Nd_{0.8}Sr_{1.2}NiO_4$ [4-6].

Для всех исследованных соединений характерна необычная морфология продуктов их восстановления, которые, как правило, состоят из плотных агрегатов оксидных продуктов реакции размером несколько микрон, поверхность которых покрыта сферическими частицами металла размером от нескольких до нескольких десятков нанометров. Образование наночастиц металла на поверхности оксидных продуктов восстановления наблюдалось не только на заключительной, но и на первой стадии восстановления, которая не сопровождается разрушением первоначальной структуры сложного оксида [4,5].

Размер образующихся наносфер металла и термическая устойчивость соответствующих нанокомпозитов существенно зависят от температуры их формирования, что определило выбор реакций для оценки их каталитической активности. Продукты высокотемпературного восстановления $R_{2-x}A_x(Ni,Co)O_{4\pm\delta}$ проявили высокую каталитическую активность и селективность в реакциях парциального окисления и углекислотной конверсии метана при T = 700-800 °C, отличаясь высокой стабильностью свойств и устойчивостью к процессам коксообразования [1-4]. Высокодисперсные продукты полного восстановления никелатов лантана продемонстрировали высокие значения активности и селективности в процессе восстановления CO_2 водородом при 300-400 °C (реакция Сабатье) [6].

Благодарности. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №22-23-00460). Авторы выражают благодарность проф. Локтеву А.С. (ИНХС РАН) и доц. Кустову А.Л. (Химфак МГУ) за помощь в проведении каталитических исследований.

Литература:

[1] Shlyakhtin O.A., Malyshev S.A., Loktev A.S., Mazo G.N., Garshev A.V., Chumakov R.G., Dedov A.G. // ACS Applied Energy Materials. 2021. Vol. 4. pp. 7661-7673.
[2] Malyshev S.A., Shlyakhtin O.A., Loktev A.S., Mazo G.N., Timofeev G.M., Mukhin I.E., Kaplin I.Yu., Svetogorov R.D., Valeev R.G., Dedov A.G. // Journal of Solid State Chemistry 2022. Vol. 312, 123267.
[3] Malyshev S.A., Shlyakhtin O.A., Loktev A.S., Mazo G.N., Timofeev G.M., Mukhin I.E., Svetogorov R.D., Roslyakov I.V., Dedov A.G. // Materials. 2022. Vol. 15. No. 20. 7265.
[4] Shlyakhtin O.A., Timofeev G.M., Malyshev S.A., Loktev A.S., Mazo G.N., Shatalova T.B., Arkhipova V.A., Roslyakov I.V., Dedov A.G.// Catalysts, 2023, Vol. 13, 966.
[5] Malyshev S.A., Shlyakhtin O.A., Timofeev G.M., Mazo G.N., Roslyakov I.V., Vasiliev A.V., Shatalova T.B., Kustov A.L. // Nanosystems: physics, chemistry, mathematics, 2023, vol. 14(6), pp. 672-678.
[6] Malyshev S.A., Shlyakhtin O.A., Huang S., Timofeev G.M., Mazo G.N., Roslyakov I.V., Vasiliev A.V., Kustov A.L. // Materials Research Bulletin, 2024, vol. 179. 112984.

УД-2-20

Новые биметаллические Pd-Mn катализаторы получения этилена гидрированием ацетилена

Юрпалова Д.В.[1], Просвирин И.П.[2], Бухтияров А.В.[2], Винокуров З.С.[3], Тренихин М.В.[1], Герасимов Е.Ю.[2]

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

2 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

3 – Центр коллективного пользования «Сибирский кольцевой источник фотонов (ЦКП «СКИФ»)Институт катализа СО РАН, Новосибирская обл., Россия

omsk-glyzdova@mail.ru

Катализаторы, содержащие биметаллические Pd-Mn частицы, находят применение в катализе в качестве электрокатализаторов, катализаторов углекислотной конверсии метана, процессов гидрирования/дегидрирования и др. Известны работы, в которых Pd-Mn системы были применены в процессах селективного гидрирования тройной связи в молекулах винилацетилена [1] и ацетилена [2,3]. Стоит отметить крайнюю ограниченность исследований, связанных с использованием Pd-Mn катализаторов в практически важной реакции гидрирования ацетилена, необходимой для получения этилена, широко применяемого для синтеза полиэтилена, этанола и других ценных продуктов. Перспективность Pd-Mn катализаторов для данного процесса может объясняться способностью палладия и марганца образовывать биметаллические частицы. Вместе с тем, к настоящему времени отсутствуют данные о том, как состав, структура, дисперсность таких частиц влияют на активность и селективность Pd-Mn образцов. Цель данной работы состояла в исследовании модифицирующего действия марганца на палладий в нанесённых Pd-Mn катализаторах, а также в установлении взаимосвязей между составом катализатора, состоянием активного компонента и свойствами образцов в реакции гидрирования ацетилена в этилен.

В качестве носителей катализаторов использовали углеродный материал Сибунит (336 $м^2/г$), а также α-Al_2O_3 (5 $м^2/г$), MgO (13 $м^2/г$) и SiO_2 (350 $м^2/г$). Образцы синтезировали методом пропитки по влагоемкости водным раствором, содержащим нитратные соли палладия и марганца. Катализаторы сушили при 120°C и восстанавливали водородом при 500 – 700°C. Содержание палладия в катализаторах составляло 0.5 % масс. Мольное соотношение Pd/Mn варьировали от 1/0.5 до 1/4. Состояние активного компонента образцов изучали с применением инструментальных методов: *in situ* РФА, РФЭС, EXAFS, ПЭМ ВР, ЭДА, ТПВ. Каталитические свойства образцов исследовали в реакции селективного гидрирования ацетилена в проточном режиме. Реакционная газовая смесь включала 4 % об. ацетилена в водороде.

Модифицирование палладия марганцем в Pd-Mn/Сибунит катализаторах сопровождается существенным изменением свойств нанесенного палладия. Восстановление Pd-Mn/Сибунит образцов в H_2 при 500°C приводит к небольшому

снижению активности, сопровождаясь слабым ростом селективности относительно Pd/Сибунит, в то время как повышение температуры восстановления до 600 и 700°C усиливает наблюдаемый эффект. Согласно данным EXAFS Pd и Mn преимущественно присутствуют в виде индивидуальных частиц в Pd-Mn/Сибунит катализаторах, восстановленных при 500°C. Более высокотемпературное воздействие H_2 приводит к увеличению числа связей Pd-Mn, указывая на формирование биметаллических центров. Данные ПЭМ ВР, а также РФА модельных образцов свидетельствуют о формировании частиц интреметаллида Pd_3Mn_2 тетрагональной структуры. Изменение электронного состояния палладия под действием марганца (по данным РФЭС), а также снижение способности Pd_3Mn_2 растворять водород (по данным ТПВ) относительно Pd объясняет более высокую селективность Pd-Mn катализаторов. Наблюдаемое снижение активности также может быть связано со снижением дисперсности активного компонента в ходе спекания. Изменение мольного соотношения Pd:Mn от 1:0.5 до 1:1 приводит к небольшому уменьшению конверсии, в то время как для образцов с Pd:Mn = 1:2, напротив, происходит активация независимо от температуры обработки в H_2. Средний диаметр частиц в образцах с Pd:Mn = 1:0.5, 1:1 и 1:2 составляет 3.3, 4.1, 2.6 нм и 13.8, 17.0 и 10.0 нм для температур восстановления 500 и 700°C, соответственно, т.е. рост активности Pd-Mn(1:2) образцов обусловлен диспергированием активного компонента. В случае Pd-Mn катализаторов, нанесённых на α-модификацию Al_2O_3 ($T_{восст}$ = 700°C), активация при введении избытка Mn не происходит: активность снижается, а селективность растет с увеличением Pd:Mn до 1:2, после чего свойства стабилизируются. Активный компонент Pd-Mn/α-Al_2O_3 образцов также представляет собой частицы интерметаллида Pd_3Mn_2. В случае Pd-Mn/MgO катализаторов модифицирующий эффект выражен слабо, что, вероятно, связано с формированием частиц твердого раствора, в основном состоящих из палладия. Наименьшей активностью обладают Pd-Mn образцы, нанесённые на SiO_2. В целом, можно заключить, что Pd-Mn катализаторы перспективны для селективного гидрирования ацетилена. Выход этилена на Pd-Mn(1:2)/α-Al_2O_3 и Pd-Mn(1:2)/Сибунит образцах, восстановленных при 700°C, составляет 70 и 75% при 120°C, соответственно.

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] Insorn P., Kitiyanan B. // Catal. Today. 2015. V.256. P.223-230.
[2] Melnikov D., Stytsenko V., Saveleva E., Kotelev M., Lyubimenko V., Ivanov E., Glotov A., Vinokurov V. // Catalysts. 2020. V.10. 624.
[3] Stytsenko V.D., Melnikov D.P., Glotov A.P., Vinokurov V.A. // Mol.Catal. 2022. V.533. 112750.

УД-2-21

Влияние природы и содержания 3d катионов на активность $LaFe_{1-x}Me_xO_3$ (Me=Mn, Co, Ni) перовскитов в реакции разложения закиси азота

Исупова Л.А., Иванова Ю.А. Герасимов Е.Ю., Просвирин И. П.
Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
isupova@catalysis.ru

Среди парниковых газов закись азота обладает значительным коэффициентом глобального потепления, примерно в 310 раз превышающим указанный для CO_2, поэтому снижение выбросов N_2O является актуальной задачей. Одним из основных источников поступления закиси азота в атмосферу является производство азотной кислоты (общемировые выбросы закиси азота в производстве азотной составляют около 300–400 кт/год), в котором закись азота образуется в процессе неселективного окисления аммиака на платиноидных катализаторных сетках, а также при взаимодействии основного продукта - оксида азота - с проскочившим через катализаторные сетки аммиаком в пространстве после сеток.

Одним из способов снижения выбросов закиси азота в производстве азотной кислоты является высокотемпературное разложение закиси азота на вторичном катализаторе, который располагают после платиноидного катализаторного пакета сеток (по ходу газа) в реакторе окисления аммиака [1]. В этом случае катализатор должен быть активным и стабильным в условиях реакционной среды, не разлагать продукт реакции – оксид азота, снижать количество проскочившего аммиака, а также характеризоваться низким гидродинамическим сопротивлением.

Перовскиты ABO_3 благодаря своим физико-химическим свойствам представляют интерес в качестве катализаторов различных высокотемпературных процессов, протекающих с участием кислорода оксида, в том числе и катализаторов разложения закиси азота. Известно, что перовскиты $LaFeO_3$, $LaCoO_3$, $LaMnO_3$ и $LaNiO_3$ активны в реакции высокотемпературного разложения закиси азота. Свойства перовскитов ABO_3 могут значительно варьироваться не только в зависимости от природы A и B катионов, но также при изменении их стехиометрического соотношения или при введении замещающих катионов в подрешетки A и/или B. В работе [2] было, например, показано, что замещение железа на марганец приводит к повышению активности на 10-15% относительно феррита лантана и максимальную конверсию при 900 °C демонстрировали образцы $LaFe_{1-x}Mn_xO_3$ с x=0.2-0.6. Еще одним фактором, влияющим на активность перовскитов, является метод приготовления, определяющий не только величину удельной поверхности, но и особенности микроструктуры оксидов [3].

Объектом исследования данной работы являются перовскиты $LaFe_{1-x}Me_xO_3$ Me=Mn, Co, Ni; x=0–1), которые были исследованы в реакции высокотемпературного разложения закиси азота. Физико-химические свойства оксидов охарактеризованы методами РФА, BET, ЭМ, РФЭС, H_2-ТПВ. Катализаторы $LaFe_{1-x}Me_xO_3$ Me=Mn, Co, Ni; x=0–1) готовили методом Pechini из смеси азотнокислых солей, взятых в стехиометрическом соотношении, и при добавлении лимонной кислоты и этиленгликоля. После упаривания раствора, образовавшуюся полимерно-солевую композицию сжигали и затем прокаливали при 900 °C. Выбор метода приготовления обусловлен возможностью получения однородных прочных пленок катализатора на блочных носителях, что обеспечит низкое газодинамическое сопротивление слоя катализатора. Каталитическую активность в реакции разложения закиси азота определяли в проточном реакторе в интервале температур 750-900 °C для фракции катализаторов

0,25-0,5 мм при времени контакта 0,001 с используя реакционную смесь 0.15% N_2O +3% O_2 + 3% H_2O в гелии. Предварительно было установлено отсутствие протекания в реакторе в этих условиях гомогенного процесса, а также отсутствие внутри- и внешне-диффузионных ограничений.

Показано, что замещение железа в феррите лантана катионами Mn, Co, Ni приводит к образованию однофазных перовскитов $LaFe_{1-x}Me_xO_3$, в которых при увеличении x происходят морфотропные фазовые переходы. Введение замещающих катионов приводит к уменьшению параметров ячейки $LaFe_{1-x}Me_xO_3$ оксидов относительно $LaFeO_3$ во всех случаях вследствие образования гомогенных твердых растворов. Для катионов Mn^{3+} с близким ионным радиусом к Fe^{3+} область перехода из орторомбической модификации в ромбоэдрическую приходится на x ~ 0.6. Для Co^{3+} и Ni^{3+} с меньшими размерами ионов область перехода приходится на x~ 0.4.

Установлено, что увеличение температуры испытаний и введение заместителей приводят к увеличению конверсии закиси азота, при этом крайние члены – $LaMnO_3$, $LaCoO_3$ и $LaNiO_3$ характеризуются не самой высокой активностью в соответствующих $LaFe_{1-x}Me_xO_3$ оксидах (Рис). Наибольшее увеличение активности наблюдается при введении Ni. По данным H_2-ТПВ введение заместителей приводит к улучшению восстанавливаемости оксидов. Наблюдается линейная корреляция между скоростью реакции при температурах <850 °C и количеством поглощенного образцами водорода, что согласуется с предложенным механизмом реакции, согласно которому лимитирующей стадией является стадия десорбции кислорода [4]. Отклонение от этой зависимости при температуре процесса 900 °C для образцов $LaMnO_3$, $LaNiO_3$ и $LaCoO_3$ обусловлено либо изменением скорость определяющей стадии реакции ($LaMnO_3$) [5], либо нестабильностью оксида при высоких температурах ($LaNiO_3$ и $LaCoO_3$). С учетом требования высокой активности и стабильности лучшие показатели продемонстрировал образец $LaFe_{0.4}Ni_{O.6}O_3$, активность (скорость реакции) которого в 5 раз выше, чем $LaFeO_3$, в то время как активность наиболее активных $LaFe_{0.2}Mn_{O.8}O_3$ и $LaFe_{0.2}Co_{O.8}O_3$ оксидов выше в ~3 и в ~4 раза, соответственно.

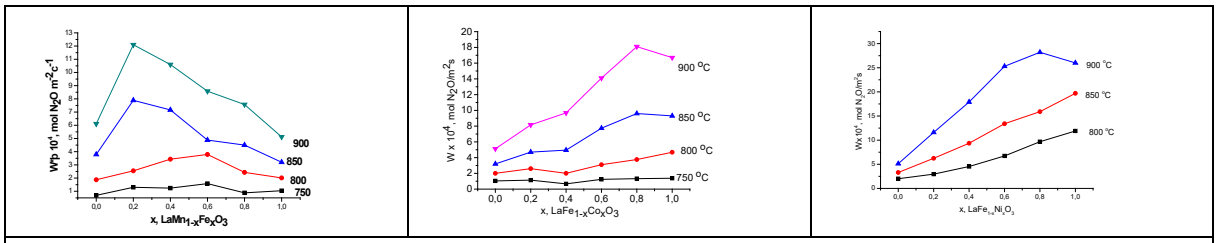


Рис. Зависимость скорости реакции разложения закиси азота от состава перовскитов

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

Литература:

[1] Pérez-Ramirez J. et all. Applied Catalysis. 44 (2003) p. 117;
[2] Isupova L., et all. Catalysts. 12 (2022), № 1563 (14p.);
[3] Bělina P., et all. J. Therm. anal. Calorim. 138 (2019) p. 4197.
[4] Kaptein F., et all. Applied Catalysis B: Environmental 9 (1996) p. 25.
[5] Ivanov, D.V., et all. J. Mol. Catal. A Chem. 412 (2016), p. 34.

УД-2-22

Дизельный окислительный катализатор с пониженным содержанием Pt-металлов: синергизм каталитического действия «MnOx – Pt» и «Pd – Pt»

Яшник С.А., Сальников А.В.
Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
yashnik@catalysis.ru

Дизельный окислительный катализатор (DOC) выполняет одну из основных функций – окисление монооксида углерода и несгоревших углеводородов - в современных многофункциональных системах очистки отработанных газов дизельных двигателей (ОГ ДД). В состав DOC входят Pt и/или Pd, что актуализирует создание высокоактивных и стабильных катализаторов с пониженным содержанием благородных металлов. Один из подходов к снижению содержания металлов Pt-группы основан на использовании синергетических эффектов в каталитической активности, обнаруженных для систем «благородный металл - оксид переходного металла» в окислении CO, C_1-C_4 алканов и легких органических соединений.

В докладе будут рассмотрены особенности каталитического поведения DOC состава Pt-Pd-MnO_x/Al_2O_3. Эффективность каталитического действия Pt-Pd-MnO_x/Al_2O_3 основана на эффекте синергизма между наночастицами Pt/PtO_2 и Mn_3O_4 в окислении углеводородов и CO [1, 2], усиливающемся при добавлении Pd [3]. Суммарное действие двух синергетических эффектов в каталитической активности, свойственных «MnO_x – Pt» и «Pd – Pt», позволило втрое снизить содержание металлов Pt-группы в DOC без потери активности в окислении CO и C_3-углеводородов [3]. Pt-Pd-MnO_x/Al_2O_3 обладает высокой термической стабильностью, обусловленной отсутствием фазовых превращений с β-Mn_3O_4 и δ,α-Al_2O_3-Mn^{3+} [4, 5] при температурах эксплуатации DOC, и повышенной устойчивостью к спеканию нанодисперсных частиц Pt при добавлении PdO [6]. Оба фактора повышают срок службы катализатора.

С целью выявления причин синергетического эффекта в каталитическом поведении дизельного окислительного катализатора проведено сравнительное исследование Pt–Pd/MnO_x-Al_2O_3 при варьировании содержания MnO_x (0 – 10 мас.%). С помощью ТПВ-H_2 и ПЭМВР показано, что свежеприготовленные катализаторы содержат наночастицы PdO и PtO_2, размер которых снижается с увеличением концентрации MnO_x.

Способность нанесенных частиц PtO_x, PdO_x и MnO_x к взаимодействию с монооксидом углерода и реокислению газообразным O_2 изучена методами термопрограммируемого восстановления (ТПВ-CO) и окисления (ТПО). Наночастицы PdO и PtO_x образца Pt–Pd/Al_2O_3 реагировали с CO при 150–250°C (Рис.1а), окисляя его до CO_2; в присутствии MnO_x образование CO_2 начиналось при 75°C. Кроме того, Pt-металлы инициировали восстановление Mn_3O_4 при меньших температурах (250 против 350°C).

УД-2-22

Катализатор Pt–Pd/MnO_x-Al_2O_3, предобработанный в CO при 250°C, активно реагировал с газообразным O_2 уже при 50°C. Количество O_2, прореагировавшего при температурах 50-200°C, возрастало с концентрацией MnO_x в образце, но не превышало стехиометрического количества O_2, необходимого для реокисления металлических Pt и Pd. Взаимодействие с O_2 восстановленных образцов неаддитивно возрастало для составов «MnOx-Pd» и «MnOx-Pt-Pd» по сравнению с монокомпонентными образцами.

Состояние активных структур (данные РФЭС, DRIFT, КР, ПЭМВР) и окислительно-восстановительные характеристики Pt-Pd-MnO_x/Al_2O_3 катализаторов сопоставлены с их свойствами в окислении CO. Выявленные для Pt-Pd-MnO_x/Al_2O_3 закономерности ТПВ-CO и ТПО свидетельствуют о формировании в реакционных условиях наночастиц Pt и Pd как в металлическом, так и окисленном состоянии. Оба фактора обеспечивают высокую активность Pt–Pd/MnO_x-Al_2O_3 в окислении CO, конверсия CO достигала 33–40% при 60–110 °C против 13–16% на катализаторе без Mn_3O_4 (Рис.1b).

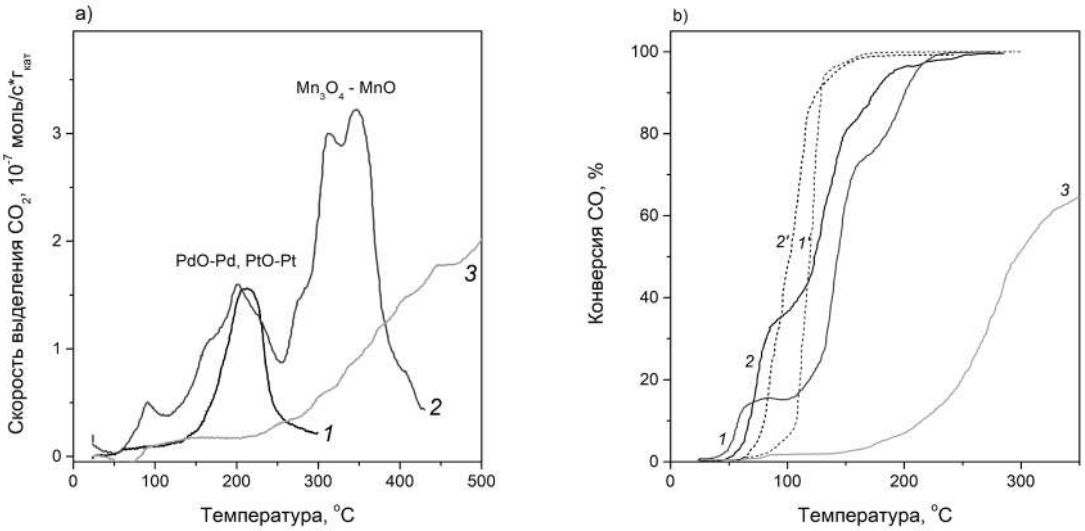


Рис.1 (a) Скорость выделения CO_2 в ТПВ-CO и (b) конверсия CO в окислении CO (условия: 1000 м.д.CO, 3 %O_2, Ar - баланс, 60000 $ч^{-1}$) для катализаторов Pt-Pd/Al_2O_3 (1), Pt-Pd-MnO_x/Al_2O_3 (2) и MnO_x/Al_2O_3 (3) в окисленной (1, 2, 3) и восстановленной (1', 2') форме

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0033).

Литература:

[1] Yashnik S.A., Porsin A.V., Denisov S.P., Danchenko N.M., Ismagilov Z.R. // Top. Catal. 2007. V.42/43. C. 465 - 469.
[2] Yashnik S.A., Ishchenko A.V., Dovlitova L.S., Ismagilov Z.R. // Top. Catal. 2017. V.60. C. 52 - 72.
[3] Yashnik S.A., Denisov S.P., Danchenko N.M., Ismagilov Z.R. // Appl. Catal. B. 2016. V. 185. C. 322-336.
[4] Цырульников П.Г., Сальников В.С., Дроздов В.А., Стукен С.А., Бубнов А.В., Григоров Е.И., Калинкин А.В., Зайковский В.И. // Кинетика и катализ. 1991. Т. 32. Р. 439 – 446.
[5] Tsyrulnikov P.G., Tsybulya S.V., Kryukova G.N., Boronin A.I., Koscheev S.V., Starostina T.G., Bubnov A.V., Kudrya E.N. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2002. V. 179. P. 213 - 220.
[6] Carrillo C., DeLaRiva A., Xiong H., Peterson E. J., Spilde M.N., Kunwar D., Goeke R.S., Wiebenga M., Oh S.H., Qi G., Challa S.R., Datye A.K. // Appl. Catal. B. 2017. V. 218. P. 581 - 590.

УД-2-23

Разработка технологии производства адсорбентов на основе промышленных отходов для очистки водородсодержащих газов риформинга

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

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

2 – Ташкентский химико-технологический институт, Ташкент, Узбекистан

3 – Бухарский нефтеперерабатывающий завод, Бухара, Узбекистан

4 – Ангренский университет, Ангрен, Узбекистан

Современные платиносодержащие катализаторы процесса риформинг, в ходе эксплуатации для их поддержания в наиболее активной форме, требуют систематической подпитки хлорорганическими соединениями. Однако, при этом в состав образующегося водородсодержащего газа (ВСГ) переходят продукты распада этих соединений. Поскольку риформинг является одним из основных производителей водорода на НПЗ, перед подачей ВСГ рифоримнга в реакторы других процессов, например, гидроочистки топливных фракций, требуется его кондиционирование.

В настоящее время на НПЗ Республики Узбекистан для очистки ВСГ от HCl используются импортные адсорбенты, например, SAS 857 или AxTrap 860 «Axens» (Франция), которые после завершения цикла адсорбции не регенерируются и заменяются на новые, что требует большого расхода валютных средств. В связи с этим авторами разработана технология получения адсорбентов для кондиционирования технологических газов путем глубокой переработки вторичных алюмооксидных адсорбентов. В настоящей работе исследованы физико-химические свойства отработанных алюмооксидных адсорбентов Бухарского НПЗ; определены физико-химические свойства алюмооксидного адсорбента – отхода процесса полимеризации Шуртанского газохимического комплекса (ГХК); разработаны методы модифицирования алюмооксидных адсорбентов; выявлены их устойчивость к термодеструкции и изменению гидравлического сопротивления; определены изменения объема пор, динамической и статической обменной емкости и физико-химических свойств полученных алюмооксидных адсорбентов при сорбционном процессе. В результате разработаны адсорбенты для кондиционирования технологических газов из местных сырьевых ресурсов. В итоге наработана опытная партия адсорбента-поглотителя HCl в ВСГ Уз-АД-1 в количестве 5150 кг, которая загружена в промышленный реактор.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Инновационного Развития Республики Узбекистан, проект № БА-А-12-007.

УД-2-24

Реализация технологии переработки ПНГ на Ni-Cu катализаторах синтезированных методом «горения раствора»

Курмашов П.Б., Гудыма Т.С., Баннов А.Г.
1 – Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия
kurmaschov@gmail.com

В настоящее время переработка попутного нефтяного газа (ПНГ) представляет собой серьезную экологическую проблему для нефтедобывающих компаний. Преимущество этой технологии заключается в ее простоте, экологичности, в отсутствие в продуктах реакции оксидов углерода (CO_x-free), а также в образовании вторичных продуктов реакции водорода и наноструктурированного углерода, которые имеют широкую область применения [1]. Этот процесс не только снижает затраты на добычу нефти, но и улучшает экологическую ситуацию [2].

Рассматриваемая технология может быть реализована в широком диапазоне температур и давлений в присутствии катализаторов в соответствии с каталитической реакцией [1].

$$C_nH_m \rightarrow nC + 0{,}5H_2,\ \Delta H^0_{CH4} = 75{,}6\ кДж/моль.$$

Перспективным катализатором для рассматриваемой технологии переработки ПНГ является катализатор, синтезированный по методу горения раствора (solution combustion). Данный метод является одностадийным и основан на протекании окислительно-восстановительной реакции между нитратами никеля, меди и алюминия (выступающие в роли окислителей) и сахарозы, мочевины и щавелевой кислоты (выступающие в роли восстановителей) [3]. Процесс реализуется в муфельной печи по заданной программе, с образованием наночастиц оксидов металлов в результате протекания экзотермической реакции.

Рис. 1. Схема получения катализатора методом горения растворов (solution combustion synthesis)

Синтезированные образцы катализатора системы Ni-Cu были исследованы на каталитической установке в широком диапазоне температур (550-700°C) и давлении в системе 1-5 атм. По результатам каталитических реакций были получены закономерности формирования катализаторов системы Ni-Cu, в различных сочетаниях

восстановителей (сахарозы, мочевины и щавелевой кислоты), а также их каталитической активности в реакции разложения ПНГ на водород и нановолокнистый углерод.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (код 24-29-00661).

Литература:

[1] Synthesis of Ni-based catalysts by hexamethylenetetramine-nitrates solution combustion method for co-production of hydrogen and nanofibrous carbon from methane / D. G. Kuvshinov, P. B. Kurmashov, A. G. Bannov, M. V. Popov, G. G. Kuvshinov // International Journal of Hydrogen Energy. - 2019. - Vol. 44, iIss. 31. - P. 16271-16286. - DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.04.179.
[2] COx-free catalytic decomposition of methane over solution combustion synthesis derived catalyst: Synthesis of hydrogen and carbon nanofibers / P. B. Kurmashov, A. G. Bannov, M. V. Popov, E. Brester, L. I. Tolstobrova [et al.]. – DOI 10.1002/er.7964. – Text : direct // International Journal of Energy Research. – 2022. – Vol. 46, iss. 9. – P. 11957–11971.
[3] Solution Combustion Synthesis of Ni/Al2O3 Catalyst for Methane Decomposition: Effect of Fuel / P. B. Kurmashov, A. V. Ukhina, A. G. Bannov [et al.]. - DOI 10.3390/app13063962. - Text : electronic // Applied Sciences. - 2023. - Vol. 13, iss. 6. - Art. 3962.

УД-3-1

Ионные жидкости: получение, свойства, применение в катализе и смежных областях

Адонин Н.Ю., Приходько С.А.
Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
Adonin@catalysis.ru

Ионные жидкости (ИЖ), по современным определениям – соли, находящиеся в жидком состоянии при температуре ниже 100 °C. Чаще всего ИЖ представляют собой соли с органическим катионом и анионами различной природы (неорганические, элементоорганические, металлокомплексные и др.). Ионные жидкости обладают рядом уникальных свойств, что делает их востребованными для применения в области электрохимии и в энергоаккумулирующих устройствах [1], в органическом синтезе и катализе [2,3], экстракционных технологиях [4] и для получения наноструктурированных материалов [5]. Еще одной важной особенностью ИЖ является возможность «настройки» их физических и химических свойств путем подбора и/или молекулярного дизайна аниона и катиона, что позволяет выбрать или создать ионную жидкость с оптимальными для конкретной задачи характеристиками. Возможность введения определенных групп в структуру ИЖ позволяет создавать функциональные ионные жидкости (рис. 1).

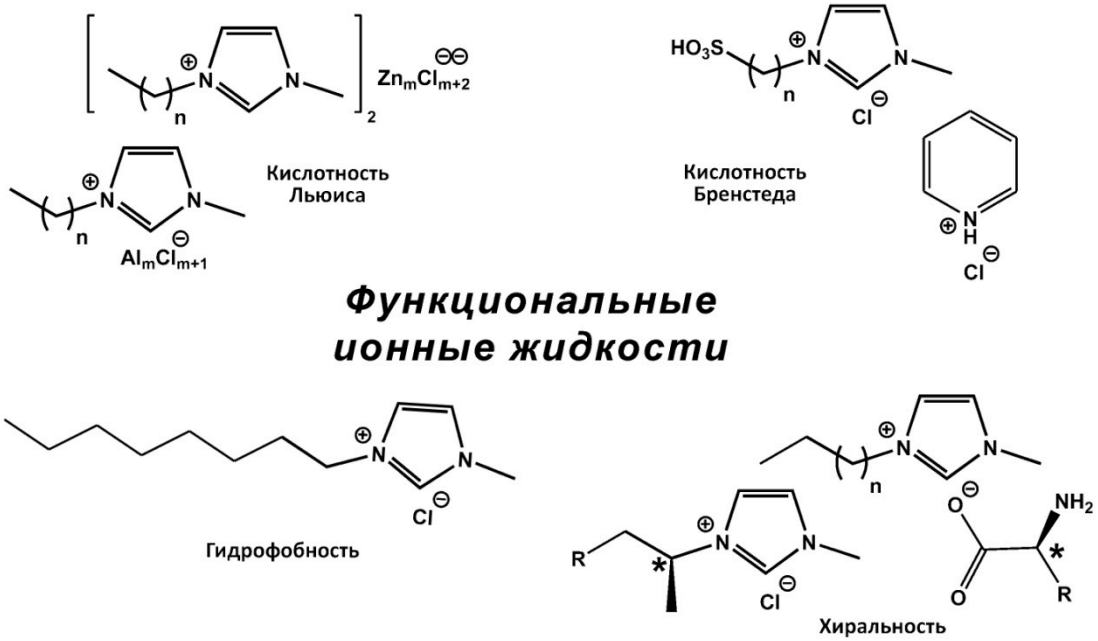


Рис. 1. Ионные жидкости с определенными физико-химическими свойствами (функциональные ИЖ)

Одним из ключевых факторов, влияющих на свойства ионных жидкостей, является молекулярная асимметрия катионов или анионов, что, с одной стороны, затрудняет создание регулярной кристаллической решетки, понижая температуру плавления ИЖ, с другой, создает эффект микроупорядоченности (микрогетерогенности) – возникновения

в среде ионной жидкости или в системах ИЖ-вещество упорядоченных кластеров, образующихся за счет кулоновских или гидрофобных взаимодействий [6, 7]. Данный эффект может позволять использовать ИЖ для селективной экстракции веществ или селективной сорбции газов из смесей [8, 9]. В этой связи особый интерес представляют ионные жидкости, содержащие ароматические, фторированные или фторароматические фрагменты, поскольку наличие таких групп существенно расширяет спектр межмолекулярных взаимодействий [10, 11].

Еще одной важной особенностью ИЖ является высокая растворяющая способность как органических, так и неорганических и металлокомплексных соединений, что делает ионные жидкости перспективными для применения в процессах тонкого органического синтеза и катализа, как в качестве реакционной среды, так и в качестве компонентов каталитических систем. Так, за счет высокой растворяющей способности целлюлозы ИЖ могут эффективно использоваться для ее переработки [12]. Растворение в среде ионных жидкостей безводных солей алюминия, железа или цинка позволяет создавать ИЖ с металлокомплексными анионами, обладающие льюисовой кислотностью, которые являются эффективными катализаторами для получения алкилароматических соединений, в том числе полиалкиларенов, в мягких условиях, без образования продуктов осмоления [13].

Данный доклад посвящен анализу как литературных данных, так и собственных экспериментальных результатов по способам получения ионных жидкостей различной природы, исследования взаимосвязи строения и особенностей их свойств, а также изучения процессов селективной сорбции и экстракции газообразных и жидких соединений из смесей, а также возможности использования ИЖ в каталитических процессах.

Литература:

[1] Zhu Y. L., Katayama Y., Miura T. // Electrochem. Solid State Lett. 2011. V. 14. P. D1102.
[2] Parvulescu V. I., Hardacre C. // Chem. Rev. 2007. V. 107. P. 2615.
[3] Hallett J. P., Welton T. // Chem. Rev. 2011. V. 111. P 3508.
[4] D. Parmentier, T. V. Hoogerstraete, et al. // Dalton Trans. 2016. V. 45. P. 966.
[5] Luska K. L., Moores A. // ChemCatChem. 2012. V. 4. P. 1534.
[6] Ivanov M.Y., Prikhod'ko S.A., Bakulina O.D., Kiryutin A.S., Adonin N.Y., Fedin M.V. // Molecules. 2021. V.26. 5828:1-10.
[7] Tsuzuki S., Umecky T., Matsumoto H., // Electrochem. Soc. Inc., Pennington. 2010. V. 33. P. 685.
[8] Shkrob I. A., Marin T. W. // J. Phys. Chem. B. 2015. V. 119. P. 14766.
[9] Kovalev E.P., Shalygin A.S., Shubin A.A., Kozhevnikov I.V., Prikhod'ko S.A., Adonin N.Y., Kazarian S.G., Martyanov O.N. // Journal of Molecular Liquids. 2022. V.348. P. 118082 :1-10.
[10] Приходько С.А., Шабалин А.Ю., Шмаков М.М., Бардин В.В., Адонин Н.Ю. // Известия Академии наук. Серия химическая. 2020. №1. С.17-31.
[11] Ignat'ev N. V., Finze M., Sprenger J. A. P., Kerpen C., Bernhardt E., Willner H. // J. Fluorine Chem. 2015. V. 177. P. 46.
[12] Pinkert A., Marsh K. N., Pang S., Staiger M. P. // Chemical Reviews. 2009. V. 109. P 6712.
[13] Zhao Z.K., Qiao W.H., Li Z.S., Wang G.R., Cheng L.B. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2004 V. 222. P. 207.

УД-3-2

Исследование сополимеризации пропилена с этиленом на нанесенных титан-магниевых катализаторах с различной текстурой и различным составом стереорегулирующего компонента

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

Сополимеры олефинов имеют широкую сферу применения в самых различных областях экономики. Исторически, наиболее изученным является процесс сополимеризации этилена с небольшим количеством α-олефина на катализаторах различного состава [1]. Существенно менее изученным, но чрезвычайно практически значимым, является процесс получения сополимеров пропилена с небольшим (3-5 % мол.) количеством этилена, с использованием титан-магниевых катализаторов (ТМК). Для этого процесса в литературе практически отсутствуют данные о связи состава, морфологических и текстурных характеристик ТМК с его способностью встраивать этилен в полимерную цепь и со свойствами получаемых при этом сополимеров.

В настоящей работе получены данные о влиянии размера частиц и пористой структуры катализатора, а также состава стереорегулирующего компонента в составе катализатора (ди-н-бутил фталат (катализатор ТМК-Ф), диэтил 2,3-ди-изо-бутил сукцинат (катализатор ТМК-С) и 2-изо-пропил-2-изопентил-1,3-диметокси пропан (катализатор ТМК-Д)) на константу сополимеризации r_2. Найдено, что при увеличении объема пор, а также при уменьшении размера частиц катализатора константа сополимеризации r_2 уменьшается, т.е. увеличивается сополимеризующая способность катализатора.

Получены данные о распределении этилена в сополимерах для фракций с различной молекулярной массой и стереорегулярностью. Найдено, что для всех трех исследованных ТМК наиболее обогащены этиленом низкомолекулярные и наименее стереорегулярные фракции сополимера. Показано, что катализатор ТМК-С, который имеет наибольшую сополимеризующую способность (наименьшую величину r_2), производит сополимер с наиболее однородным распределение этилена по фракциям.

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

Литература:

[1] Novokshonova L.A., Zakharov V.A. // Advances in Polymer Science. 2013. V. 257. P. 99–134.

УД-3-3

Разработка и внедрение эффективных нанесенных оксиднохромовых катализаторов для производства ПЭВП

Баулин А.А.
ОАО «Пластполимер», Санкт-Петербург, Россия
baulin_polymer@mail.ru

Обсуждается роль нанесенных оксиднохромовых катализаторов (ОХК) (со)полимеризации этилена в крупнотоннажном производстве полиэтилена высокой плотности (ПЭВП): около половины мирового выпуска ПЭВП реализуется с использованием данных катализаторов; в РФ они применяются в ООО «Запсибнефтехим» и ПАО «Казаньоргсинтез» для производства ПЭВП широкого марочного ассортимента – экструзионных и выдувных марок, причем с превалирующим применением импортных катализаторов.

Рассмотрены основные результаты выполненных совместных работ между ОАО «Пластполимер» и ПАО «Казаньоргсинтез» по разработке и внедрению в производство ПЭВП газофазным методом ряда новых эффективных нанесенных ОХК: ОХК-5, ОХК-6М, ОХК-7 по технологиям, базирующимся на преимущественном использовании отечественных сырьевых компонентов и полностью вписывающимся в действующую аппаратурную схему катализаторного отделения полиэтиленового производства ПАО «Казаньоргсинтез».

Разработанный нанесенный катализатор ОХК-5 характеризуется общей формулой CrO/SiO_2, $F \cdot Al_2O_3$. Основными технологическими стадиями приготовления катализатора являются совмещенная со фторированием сушка силикагеля-носителя, нанесение на него органических производных хрома (хромоцена) и алюминия (олигомерного изопропоксиалюмоксана) и последовательное проведение термоокислительной и термовосстановительной активации продукта нанесения в выбранных оптимальных условиях.

Активность катализатора ОХК-5 (24 т ПЭВП/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, например, сомономера бутена-1 по сравнению с использованием традиционного катализатора в газофазной технологии без рекуперации сомономера.

Газовые трубы, изготовленные из термосветостабилизированного мономодального полиэтилена (ПЭ) класса ПЭ80 (марки ПЭ80Б-275), полученного с использованием катализатора ОХК-5, имеют в несколько раз более высокий показатель «стойкость к быстрому распространению трещин», чем трубы из ПЭ, полученного с применением

традиционного катализатора, и соответствуют по этому показателю газовым трубам, изготовленным из бимодального ПЭ класса ПЭ100.

Достигнутая существенная экономия бутена-1 при синтезе базового ПЭ80 на катализаторе ОХК-5 обеспечила в годы его промышленного использования (2005-2012 г.г.) значительный экономический эффект в полиэтиленовом производстве. Всего за эти годы с использованием катализатора ОХК-5 было выпущено около 250 тысяч тонн высококачественного товарного ПЭ80. Способы получения катализатора ОХК-5 и полиэтилена с его использованием в промышленном газофазном реакторе с псевдоожиженным слоем защищены патентами РФ №2255093 и №2289591.

Разработанные в последние годы катализаторы хромтитанового типа ОХК-6М и ОХК-7, предназначенные для производства ПЭВП, перерабатываемого в изделия методом экструзионно-раздувного формования, помимо высокой активности (до 5,5 т ПЭВП/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 ПЭВП) 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 ПЭВП, а именно с в 2 раза более высокой стойкостью к растрескиванию под напряжением и с в несколько раз меньшим содержанием гелей. В основу разработки этих катализаторов, имеющих примерный состав CrO_3/ $SiO_2 \cdot TiO_2$, 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).

Отмечается важность в современных условиях реализуемого ПАО «СИБУР Холдинг» проекта по созданию отечественного специализированного производства катализаторов (со)полимеризации олефинов, включающего производство нанесенных ОХК для получения ПЭВП.

Благодарности: автор благодарит коллектив сотрудников ПАО «Казаньоргсинтез» (входит в структуру ПАО «СИБУР Холдинг»), обеспечивших выполнение этой работы.

УД-3-4

Неоднородность активных центров в реакциях переноса полимерной цепи при полимеризации олефинов на полицентровых нанесенных катализаторах Циглера-Натта

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

Представлены данные о неоднородности активных центров полицентровых нанесенных титан-магниевых катализаторов (ТМК) в реакциях переноса цепи при полимеризации этилена, пропилена и гексена-1 и сополимеризации этилена с α-олефинами. Эта неоднородность выявлена при анализе экспериментальных данных о влиянии условий полимеризации на молекулярно-массовое распределение получаемых полимеров (рис. 1). Полученные данные свидетельствуют о неоднородности активных центров этих катализаторов для трех типов реакций 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 α-олефинами на ТМК протекает преимущественно на активных центрах, на которых образуется высокомолекулярный полимер.

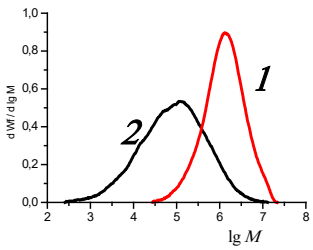
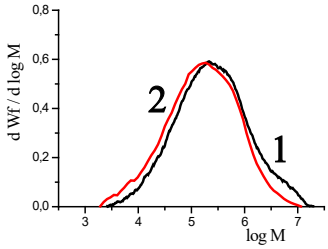
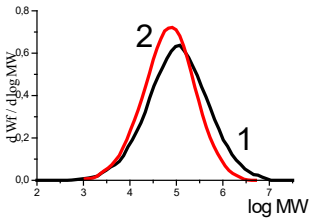
Перенос цепи с сокатализатором при полимеризации гексена-1	Перенос цепи с при сополимеризации этилена с гексеном-1	Перенос цепи с водородом при полимеризации пропилена
Mw/Mn	Mw/Mn	Mw/Mn
1-ТИБА 3.1	1-ПЭ 9.1	1-Без H_2 9.1
2-ТЭА 17	2-Сополимер 8.8	2- В присутствии H_2 5.2
		
(А)	(Б)	(В)

Рис. 1) Изменение кривых ММР в результате неоднородности активных центров ТМК в различных реакциях переноса цепи.

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

УД-3-5

Гидрирование и гидроаминирование: классические реакции в неклассическом исполнении

Редина Е.А., Архипова Н.Ю., Кириченко О.А.
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия
redinalena@yandex.ru; redinaea@ioc.ac.ru

Реакции гидрирования на гетерогенных катализаторах широко применяются в химической промышленности, особенно в нефтепереработке. Однако при переходе от крупнотоннажных процессов нефтехимической промышленности к средней и малотоннажной химии, можно видеть, что гетерогенно-каталитическое гидрирование используется в гораздо меньших масштабах. Тем не менее, реакции гидрирования и гидроаминирования на классических гетерогенных катализаторах, таких как Pt/C, Pd/C, Pt/SiO_2, составляют порядка 14% всех реакций, используемых в фармацевтическом синтезе. Следует отметить, что использующиеся в настоящее время каталитические системы для гидрирования и гидроаминирования, несмотря на такие положительные качества, как легкость отделения от продукта и возможность рециклизации, зачастую требуют использования систем с высоким содержанием благородных металлов, жестких условий, что делает процесс экономически необоснованным, энергозатратным и неселективным. Это, в первую очередь, сдерживает внедрению в практику органического синтеза гетерогенного катализа, а следовательно, и разработку новых атом-и энергоэффективных, экологичных и безопасных процессов. Первостепенной становится проблема дизайна более совершенных каталитических систем с низким содержанием благородных металлов или систем на базе неблагородных металлов, позволяющих проводить реакции гидрирования и гидроаминирования в мягких условиях, в идеальном случае, при комнатной температуре и атмосферном давлении, с использованием доступных реагентов.

Нашей исследовательской группой была разработана высокоактивная каталитическая система Pt/CeO_2-ZrO_2, которая позволяет проводить хемоселективное гидрирование карбонильных соединений, в том числе α, β-ненасыщенных, и нитро-соединений различного строения при комнатной температуре и атмосферном давлении [1-2]. Для данной системы наблюдается ранее неописанный эффект активации и «гигантского» спилловера водорода уже при отрицательных температурах. Современными методами ЭПР и твердотельного ЯМР изучено состояние водорода на поверхности катализатора и показано влияние природы подложки на способность каталитической системы активировать водород [3]. Полученная каталитическая система по активности и селективности более, чем в 20 раз превосходит классические катализаторы гидрирования.

Интересным направлением является разработка, т.н. «обращенных» катализаторов, в которых поверхность металлических наночастиц селективно модифицирована

оксидом переходного металла. Так, нами получен новый тип катализаторов на основе нанесенных наночастиц Pd, модифицированных оксидом Cr (III) –Cr_2O_3/1%Pd/TiO_2. Селективное нанесение оксида (0.18-1.1 % масс) на поверхность наночастиц позволяет контролировать активность и селективность катализаторов в гидрировании тройной связи C-C до двойной, а также нитрилов до первичных аминов при комнатной температуре и атмосферном давлении [4], а последнее характерно преимущественно для металлокомплексного катализа.

С целью замены благородных металлов на неблагородные как активного компонента катализатора, нами разработана новая каталитическая система на базе мезопористого синтетического минерала – филлосиликата меди, модифицированного оксидом церия, и получаемая из доступных прекурсоров металлов, а также промышленного силикагеля марки КСКГ. Полученный катализатор позволил реализовать уникальный процесс «one-pot» гидроаминирования био-доступного 5-гидроксиметилфурфурола не аминами, а более доступными нитросоединениями, для получения ценных N-фурфуриламинов, классическое получение которых потребовало бы не менее 3-х стадий синтеза [5].

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 24-73-10149

Литература:

[1] Redina E.A., Vikanova K.V., Kapustin G.I., Mishin I.V., Tkachenko O.P., Kustov L.M. Selective Room-Temperature Hydrogenation of Carbonyl Compounds Under Atmospheric Pressure over Platinum Nanoparticles Supported on Ceria-Zirconia Mixed Oxide // Eur. J. Org. Chem. 2019. P. 4159-4170.
[2] Vikanova K. V.; Redina E. A. Kapustin G. I., Nissenbaum V. D., Mishin I. V., Kostyukhin E. M., Kustov L. M. Template-free one-step synthesis of micro-mesoporous CeO2–ZrO2 mixed oxides with a high surface area for selective hydrogenation // Ceramics Int., 2020, 46 (9), P. 13980-13988.
[3] Redina E.A., Krylov I.B., Novikov R.A., Kapustin G.I., Tkachenko O.P., Vikanova K.V., Ivanova I.I., Dmitrenok A.S., Kustov L.M. High-performance Pt/CeO2-ZrO2 catalysts for selective hydrogenation of α,β-unsaturated aldehydes to unsaturated alcohols under mild reaction conditions: “Giant” hydrogen spillover behind the activity enhancement // J. Catal. 2024. V. 429. 115231.
[4] Kirichenko O. A., Redina, E.A., Kapustin G. I., Chernova M. S., Shesterkina A. A., Kustov L. M. Facile Redox Synthesis of Novel Bimetallic Crn+/Pd-0 Nanoparticles Supported on SiO2 and TiO2 for Catalytic Selective Hydrogenation with Molecular Hydrogen // Catalysts, 2021, 11 (5), 583.
[5] Redina E., Arkhipova N., Kapustin G., Kirichenko O., Mishin I., Kustov L. Ceria-Modified Copper Phyllosilicate Catalyst for One-Pot Hydroamination of 5-HMF with Nitro-Compounds // ChemCatChem 2023, 15 (11), e202300294.

УД-3-6

Каталитическая конденсация α-пинена с формальдегидом

Сидоренко А.Ю.[1], Курбан Ю.М.[1], Ильина И.В.[2], Ли-Жуланов Н.С.[2], Патрушева О.С.[2], Ахо А.[3], Волчо К.П.[2], Салахутдинов Н.Ф.[2], Мурзин Д.Ю.[3], Агабеков В.Е.[1]

1 – Институт химии новых материалов НАН Беларуси, Минск, Беларусь

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

3 – Университет Або Академи, Турку, Финляндия

Camphene@gmail.com

Наиболее распространёнными терпеновыми углеводородами являются α- и β-пинены, 3-карен и лимонен [1]. Хотя продукты конденсации большинства из этих соединений с формальдегидом (ФА) внедрены в коммерческое производство, данные о подобных соединениях на основе α-пинена (**1**) практически отсутствуют. Недавно предложен новый способ каталитической переработки этого терпена путем его каталитической конденсации с ФА (рис. 1) в новый терпеноид 8-ацетокси-6-гидроксиметиллимонен [1].

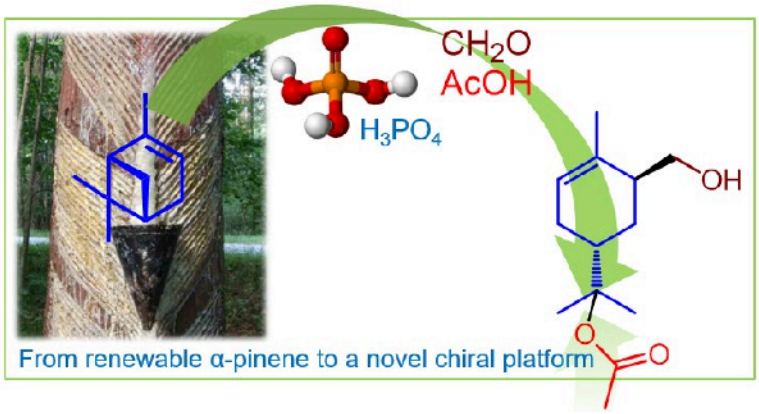


Рис. 1. Конденсация α-пинена с ФА (воспроизведено из [1] с изменениями, CC BY 4.0 DEED)

Показано, что на галлуазитовых нанотрубках и монтмориллоните К-10 с относительно низкой кислотностью (45,0–104,0 мкмоль/г) образуются преимущественно продукты прямого протонирования **1** (терпенилацетат и др., до 52,8%). В случае использования цеолита H-Beta-25 (301,0 мкмоль/г) и H_3PO_4 селективность по продуктам присоединения ФА (32,3–35,3%) и его протонирования (30,0–36,8%) сопоставимы. Однако в присутствии H_3PO_4 количество производных борнеола, образующихся в результате перегруппировки Вагнера-Меервейна является наименьшим (13,5%), что обуславливает наибольшую селективность по целевому продукту (24,0%). Механизм реакции предложен и объяснен с использованием кинетических и квантово-химических подходов. Разработанная кинетическая модель адекватно описывает результаты экспериментов. Синтез 8-ацетокси-6-гидроксиметиллимонена проводили в масштабе 22 г. Это соединение можно

рассматривать в качестве новой хиральной платформы, в том числе для синтеза гетероциклических соединений.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ (Х23РНФ-028) и РНФ (23–43–10019).

Литература:

[1]. Sidorenko A.Yu., Kurban Yu.M. I.V. Il'ina [et. al.] // J. Catal. 2024. Vol. 430. 115306.

УД-3-7

Промышленные биокаталитические платформы для органических синтезов

Лавров К.В., Новиков А.Д., Яненко А.С.
НИЦ "Курчатовский институт", Москва, Россия
lavrov.ko@gmail.com

Биокаталитические микробные платформы в последнее время становятся важными участниками в каталитических органических синтезах [1]. Одним из развивающихся видов таких синтезов является цельноклеточный биокатализ, в котором катализатором является фермент(ы), естественным образом включённый в состав клеток микроорганизмов, которые синтезировали эти ферменты в ходе своего развития. В цельноклеточном биокатализе обычно используются интактные, т.е. предварительно выращенные клетки, что отличает такие технологии от ферментации, в ходе которой синтез органических веществ сопряжён с усвоением питательных веществ и размножением клеток. Разнообразные микроорганизмы, на основе которых получают цельноклеточные биокатализаторы (БК), включают *E. coli, Aspergillus, Saccharomyces, Rhodococcus, Streptomyces, Acetobacter*, и многие другие. Микробными платформами принято называть те из них, для которых (1) развиты методы генетической инженерии, позволяющие быстро конструировать БК с нужными ферментными активностями, и (2) отработаны технологии выращивания клеток и использования их в промышленных условиях.

Наиболее известными микробными платформами сегодня являются грам-отрицательные бактерии *E. coli*, несовершенные и мицелиальные грибы *Saccharomyces, Aspergillus*, грам-положительные актинобактерии *Rhodococcus, Streptomyces*. Разработка биокаталитических технологий на основе этих микроорганизмов традиционно занимает важное место в научной работе Геномного Центра НИЦ «Курчатовский институт» (ГосНИИгенетика). В институте разработаны и продолжают совершенствоваться штаммы – биокатализаторы и соответствующие технологии для получения антибиотиков [2], аминокислот [3], акриловых мономеров [4]. В докладе будут освещены особенности существующих технологий, и возможности для расширения круга биокаталитических процессов на основе разработанных нами микробных платформ.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного Задания НИЦ «Курчатовский институт» (номер АААА-А20-120093090015-2 от 30.09.2020).

Литература:

[1] Яненко А. С. Биотехнология. - 2009. - №2. – С. 3-13.
[2] Скляренко А.В. и др. Биотехнология. – 2022. - Т.38. - №4. – С. 32-45.
[3] Дербиков Д.Д. и др. Биотехнология. – 2016. - Т.32. - №5. – С. 38-48.
[4] Novikov et al. Microbiology resource announcements. – 2021. - Mar № 11. 10(10).

УД-3-8

Цифровое моделирование гидропроцессов нефтепереработки

Носков А.С.
Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН», Новосибирск, Россия
noskov@catalysis.ru

В представленном докладе приводятся результаты разработки современных цифровых технологий для описания каталитических процессов в сложных многокомпонентных реакционных системах, а именно, гидропроцессов нефтепереработки: риформинга бензиновых фракций, гидроочистки дизельных фракций и вакуумного газойля, гидрокрекинга тяжелых нефтяных фракций. Общей проблемой для всех данных процессов является большое число реагентов, что осложняет разработку приемлемых кинетических моделей цифровых технологий для расчета реакторов.

В докладе показаны пути и механизмы сокращения размерности кинетических моделей без потери их прогнозной информативности.

Для процесса риформинга упрощение кинетической модели основано на корреляционных зависимостях скоростей реакций изомеризации, ароматизации, гидрокрекинга нафтенов с термодинамическими характеристиками соответствующих реакций - свободной энергией Гиббса и энтальпией. Это позволяет сократить количество необходимых для описания экспериментальных данных кинетических констант с 500 до 26 без потери детального характера описания процесса риформинга бензиновой фракции.

Моделирование процесса гидроочистки дизельных фракций от соединений серы и азота основано на разделении всех сероорганических веществ на 4 группы в зависимости от их реакционной способности. Кинетические константы, определенные для типовых представителей соединений серы из каждого класса, позволяют качественно и количественно описывать процесс гидроочистки дизельной фракции практически любого состава.

Гораздо более сложным является задача гидроочистки и гидрокрекинга тяжелых нефтяных фракций (вакуумного газойля). В этом случае речь идет о сотнях различных реагентов, а количество различных реакций в такой системе превышает несколько тысяч. Для моделирования такого процесса реализована концепция совместного расчета динамики фракционного состава реакционной смеси с непрерывным спектром (по температурам кипения) и кинетики превращения классов соединений (серы, азота, ароматических углеводородов и др.) внутри фракций. Такой подход позволяет

прогнозировать физико-химические характеристики фракций (например, цетановый индекс и т.п.).

В докладе приводятся также результаты разработки методов вычислительной гидродинамики применительно к многофазным процессам нефтепереработки. Показана возможность оптимизации конструкций каталитических реакторов для обеспечения требуемых гидродинамических режимов.

В докладе сформулированы перспективы и задачи развития цифровых технологий при разработке гидропроцессов нефтепереработки. Прежде всего, интерес вызывает развитие цифрового моделирования многофазных гидропроцессов на основе совместного применения методов вычислительной гидродинамики и данных кинетических исследований. Развитие современных физико-химических методов исследований каталитических процессов позволяет решить задачи изучения гидропроцессов в online-режиме на основе томографии и EXAFS-спектроскопии. Особое внимание в ближайшие годы также должно быть уделено созданию отечественных пакетов инженерных программ по математическому моделированию гидропроцессов нефтепереработки, которые позволяют вести выбор режимов эксплуатации промышленных реакторов и получать продукты с требуемыми свойствами.

Благодарность: Автор выражает благодарность Российскому научному фонду (грант РНФ № 23-19-00214), в рамках которого подготовлен настоящий доклад.

УД-3-9

Суперкомпьютерное моделирование выжига коксовых отложений из цилиндрического зерна катализатора гидроочистки

Губайдуллин И.М.[1,2], Язовцева О.С.[3]
1 – Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа, Россия
2 – Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия
3 – Математический институт им. В.А. Стеклова Российской академии наук, Москва, Россия
irekmars@mail.ru

На фоне импортозамещения растут объемы производства отечественных катализаторов. Естественным образом встает вопрос о дезактивации катализаторов и методах восстановления каталитической активности (регенерации). Время регенерации становится существенным фактором для стабильной работы многих химико-технологических процессов. Большие возможности современных вычислительных комплексов и возросшая роль методов хранения и обработки больших данных, развитие новых технологий параллельных вычислений и их эффективная адаптация под нужды математического моделирования позволяют существенно сократить временные затраты на исследование вопросов регенерации катализаторов. Если для шариковых катализаторов накоплен достаточно большой опыт моделирования, то другим геометрическим формам зерна уделяется мало внимания. Учитывая масштаб увеличения применения катализаторов цилиндрической формы, актуальным становится суперкомпьютерное моделирование процессов тепломассопереноса в зернах катализаторов цилиндрической формы. С одной стороны, методы суперкомпьютерного моделирования становятся определяющим при создании тренажёров для операторов и студентов химико-технологического направления, с другой – позволяют быстро решать промышленно значимые научные задачи на наноуровне. Например, они позволяют достаточно точно спрогнозировать течение промышленного процесса, разогревы реактора, накопление взрывоопасных веществ или выработку веществ, вредных для окружающей среды. Как известно, в своей основе любое программное обеспечение такого назначения имеет математическую модель [1]. В силу обилия видов катализатора интересную задачу в настоящее время представляет моделирование зерен формы, отличной от сферической [2, 3].

Доклад посвящен численному исследованию математической модели выжига сернистых отложений из цилиндрического зерна катализатора [4]. Для компьютерной реализации модели разработан параллельный алгоритм расчета основных характеристик процесса. Модель описана системой нестационарных уравнений математической физики. Для построения вычислительного алгоритма применен метод расщепления по физическим процессам. Отдельно проведены расчеты изменения концентраций в ходе химических реакций, вынужденной конвекции и диффузионных потоков [5].

Построенная модель отвечает закону сохранения массы: материальный баланс твердой и газовой фаз сохраняется в динамике. Разработанное программное обеспечение отвечает важной задаче химической промышленности – необходимости детального исследования химического процесса на микроуровне. Реализованный параллельный алгоритм показал хорошую эффективность даже на небольшом количестве расчетных узлов, что позволит проводить расчеты без использования сложных вычислительных комплексов – как правило, любой компьютер сейчас имеет два и более процессоров.

Результатом работы программы является распределение концентраций по зерну катализатора, а также динамика концентраций с течением времени. Эффективность алгоритма позволяет проводить многократные расчеты с целью установления оптимальных значений диаметра пор катализатора, температуры газа, концентраций реагентов и т.д.

Разработка и программная реализация адекватных многоуровневых разномасштабных математических моделей зерна и слоя катализатора в виде систем обыкновенных нелинейных дифференциальных уравнений и уравнений в частных производных позволит проводить глубокий системный анализ химических реакторов с неподвижным слоем катализатора, который состоит из многочисленных зерен разной конструкции (шариковые, цилиндрические и т.п.), где идут разномасштабные гидродинамические процессы со сложными физико-химическими и тепловыми явлениями [6]. Эффективность и масштабируемость параллельной реализации численных методов показывает возможность использовать результаты данной работы для создания компьютерного аналога существующих промышленных реакторов и аппаратов химической технологии. Компьютерные тренажеры с одной стороны позволяет увеличить рентабельность промышленных химических установок, с другой стороны подготовить высоко инженерных специалистов для нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Института нефтехимии и катализа Российской академии наук (тема № FMRS-2022-0078).

Литература:

[1] Боресков Г.К. , Слинько М.Г. // Теоретические основы химической технологии. 1967. Т. 1. № 1. С. 5-16.
[2] Zhdanov V.P. // Catalysis Letters. 2022. DOI: 10.1007/s10562-022-04039-7.
[3] Kern C., Jess A. // Chemical Engineering Science. 2005. Vol. 60. P. 4249-4264.
[4] Губайдуллин И.М. Математическое моделирование динамических режимов окислительной регенерации катализаторов в аппаратах с неподвижным слоем. Уфа: Институт Нефтехимии и катализа АН РБ. 1996. Автореферат диссерт. … канд. физ.-мат. наук.
[5] Yazovtseva O.S., Gubaydullin I.M., Peskova E.E., Sukharev L. A., Zagoruiko A.N. // Mathematics. 2023. Vol. 11. No. 3. P. 669. DOI: 10.3390/math11030669.
[6] Snytnikov V.N., Peskova E.E., Stoyanovskaya O.P. // Mathematical Models and Computer Simulations. 2023. V. 15 (5). P. 877–893.

УД-3-10

Перспективные каталитические процессы получения малотоннажных химических продуктов

Пай З.П., Жижина Е.Г., Хлебникова Т.Б., Адонин Н.Ю.
Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
zpai@catalysis.ru

Для стран с развивающейся экономикой, как правило, превалируют производства по добыче сырья, затем производства по первичной его переработке и только потом наукоёмкие производства малотоннажных химических продуктов. Тогда как для стран с развитым промышленно-экономическим потенциалом наукоёмкие производства малотоннажной химии (МТХ) являются одной из ключевых составляющих производительных сил страны. Анализируя мировую практику производства продукции МТХ можно сделать вывод, что она включает несколько моделей бизнеса (Табл.), которые предполагают масштабные инвестиции в научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы (НИОКР), являющиеся основой для промышленного внедрения разрабатываемых процессов [1-3].

Таблица. Мировая практика производства продукции малотоннажной химии

Тип компании	Название компании	Выручка, млрд. $	МТХ	НИОКР
Вертикально интегрированные компании (ВИК)	BASF (Германия)	99	45%	3%
	Dow Chemicals (США)	58	60%	3%
Диверсифицированные компании	Bayer (Германия)	56	40%	8%
	Du Pont (США)	35	50%	6%
	Solvay (Бельгия)	14	55%	2%
Специализированные компании	HUNTSMAN (США)	12	100%	1%
	LANXSES (Германия)	11	100%	2%,

В ИК СО РАН накоплен опыт разработки и создания технологий получения микро- и малотоннажных продуктов двойного назначения, включая органические и неорганические вещества [4, 5]. Работы проводились в рамках Федеральных целевых программ, включающих: усовершенствование технологий получения органических

кислот и их производных, разработку комплексных технологий получения ряда ароматических соединений, создание технологий получения высококачественной импортозамещающей продукции со специальными свойствами. К ним относятся различные пластификаторы, катализаторы, ингибиторы, синтетические смолы, реактивы и специальные добавки, применяемые для получения: герметиков, каучуков, клеев и компаундов на их основе, эластомеров и резинотехнических изделий, спецдобавок для смазочных материалов, технических масел, коррозионностойких покрытий для микроэлектроники и других материалов с заданными свойствами.

Для получения микротоннажной продукции высокой чистоты проблемы, связанные с минимизацией отходов, уменьшением энергетических затрат и обеспечением безопасности ведения процессов решаются применением микроканальных систем, преимущества которых перед традиционным технологическим оборудованием в процессах органической химии достаточно широко освещаются в научной литературе.

При организации производства малотоннажных продуктов на производственных площадях Волгоградского филиала ИК СО РАН применяется комплексный подход с использованием эффективных гибких химико-технологических систем (ХТС). Многоассортиментные ХТС являются принципиально новыми объектами современной технологии. Методология их организации полностью не разработана, так как малотоннажные химические производства функционируют в условиях неопределённости цели и информации. Создание гибких ХТС возможно только при активном взаимодействии с фундаментальной химической наукой, поставляющей новые идеи и методы.

Благодарность: 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.
[2] Parmon V.N. and Adonin N.Yu. // *Russ. J. Org. Chem*., 2015, V. 51, No 5, P. 753.
[3] Pai Z.P., Chesalov Yu.A., Berdnikova P.V.and others. // *Appl. Catal. A: Gen*., 2020, V. 604, P. 117786.
[4] Makarshin L.L., Pai Z P. and Parmon V N. // *RUSS. CHEM. REV.,* 2016, V. 85, No 2, P. 139.
[5] Pai Z.P., Parmon V.N. and Bukhtiyarov V.I. // *Kinet. Catal*., 2023, V. 64, No 4, P. 329.

УД-3-11

Катализаторы на основе пероксовольфраматов для мало- и среднетоннажных процессов органического синтеза

Хлебникова Т.Б., Пай З.П., Приходько И.Ю., Бердникова П.В.
Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
khleb@catalysis.ru

Пероксокомплексы вольфрама в сочетании с четвертичными аммонийными катионами являются эффективными катализаторами, которые используются для селективного окисления органических субстратов экологически безопасным окислителем – водным раствором пероксидом водорода (<30% масс.). Окислительные процессы в присутствии этих катализаторов протекают при температурах не более 100°С и атмосферном давлении, при низких концентрациях катализатора и с высокими выходами целевого продукта. В зависимости от строения и свойств субстрата синтез можно проводить в среде органического растворителя либо в водном растворе, а также и без использования растворителей. Нами разработано несколько способов получения практически важных органических соединений с использованием бифункциональных катализаторов $Q_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$, где Q - четвертичные аммонийные катионы [1].

Окисление субстратов, содержащих связи С=С, 30% водным раствором пероксида водорода в присутствии катализаторов $Q_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ приводит к образованию эпоксидов или карбоновых кислот с высокими выходами. Процесс протекает в двухфазной системе, при этом субстрат и катализатор находятся в органической фазе, а окислитель – в водной фазе. Взаимодействие активной пероксоформы катализатора с исходным субстратом приводит к образованию целевого окисленного продукта и оксоформы катализатора, регенерируемой в пероксоформу в результате реакции с пероксидом водорода на границе раздела фаз.

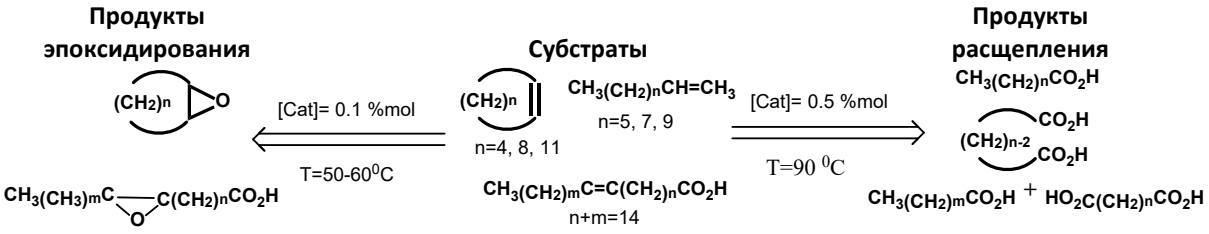


Схема 1. Синтез эпоксидов и алифатических моно-и дикарбоновых кислот С6-С12

В присутствии катализаторов $[(Oct^n)_3NMe]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ и $[CetPy]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ эпоксидированные продукты образуются с выходами 80-90%, а продукты окислительного расщепления связи С=С – моно-и дикарбоновые кислоты - с выходами 70-90 %. Эти процессы протекают с минимальным избытком окислителя (5-10%) по отношению к стехиометрическому количеству. С использованием в качестве исходных соединений линейных и циклических олефинов, ненасыщенных жирных кислот, входящих в состав талловых масел, были разработаны способы получения эпоксидов и карбоновых кислот, которые представляют интерес как промежуточные вещества при

получении полимеров, сурфактантов, компонентов пластиков и др., а также применяются самостоятельно: эпоксиды жирных кислот - в качестве пластификаторов, азелаиновая кислота – как действующее вещество дерматологических препаратов, а нонановая кислота – как малотоксичный гербицид.

Другой тип процесса в двухфазной системе в присутствии $Q_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ протекает, когда катализатор находится в органической фазе, а субстрат и окислитель – в водной. В таких условиях происходит, в частности, образование N-оксида из N-фосфонометилиминодиуксусной кислоты (**1**) [2]. Эта реакция использована для разработки синтеза N-фосфонометилглицина (глифосата, **2**) – неселективного гербицида, являющегося на протяжении последних лет одним из самых продаваемых в мире агрохимических продуктов.

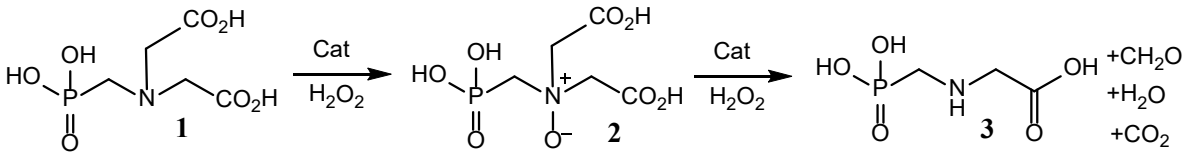


Схема 1. Синтез глифосата

В разработанном нами способе стадии образования N-оксида (**2**) и его перегруппировки в глифосат (**3**) протекают *one pot* (в одну технологическую стадию) в присутствии одного катализатора $[(Oct^n)_3NMe]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$, что отличается от промышленного двустадийного способа с применением двух разных катализаторов [3].

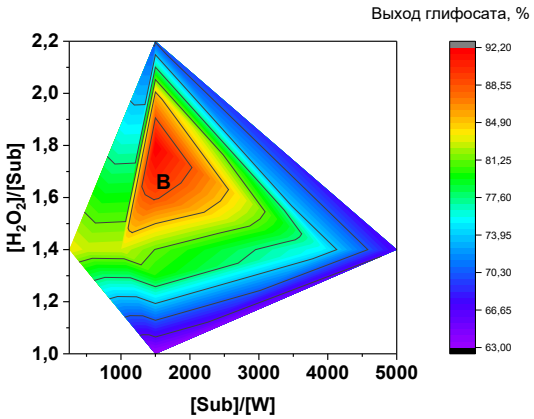


Рис. 1. Выход глифосата в зависимости от соотношений [Sub]/[Cat] и [Ox]/[Sub]

При оптимальных условиях ([Sub]/[W] = 1500; T = 85°C) выход глифосата составляет 85-90% при содержании основного вещества в продукте более 95%.

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] Pai Z.P., Chesalov Y.A., Berdnikova P.V., Uslamin E.A., Yushchenko D.Y.,Uchenova Y.V., Khlebnikova T.B., Baltakhinov V.P., Kochubey D.I., Bukhtiyarov V.I. // Applied Catalysis A: General. 2020. V.604. 117786:1-10

[2] Yushchenko D.Y., Pai Z.P., Khlebnikova T.B. // Catalysis Letters. 2021. V.152. P.2025–2032

[3] Ющенко Д.Ю., Хлебникова Т.Б., Пай З.П., Бухтияров В.И. // Кинетика и катализ. 2021. Т.62. С.283-295

УД-3-12

Каталитическое арилирование напряженных карбоциклических структур норборненового ряда на цеолитных и алюмосиликатных катализаторах

Дураков С.А.[1], Шлома Д.И.[1], Пичкунов Н.[1], Сенин А.А.[1], Травкина О.С.[2], Кутепов Б.И.[2], Флид В.Р.[1]

1 – ФГБОУ ВО "МИРЭА – Российский технологический университет", Москва, Россия

2 – ИНК УФИЦ РАН, Уфа, Россия

s.a.durakov@mail.ru

Напряженные ненасыщенные карбоциклические углеводороды на основе норборнена (НБН) являются важными объектами органической химии, при этом сферы их использования регулярно расширяются [1]. Несмотря на то, что НБН и его производные имеют надежную сырьевую базу, поскольку образуются из крупнотоннажных продуктов переработки нефти или угля [2], их масштабное применение весьма ограничено ввиду возможности образования большого количества изомерных и побочных продуктов. Значительное число работ по селективному каталитическому синтезу с участием соединений этого ряда связано с использованием гомогенного металлокомплексного катализа [3]. Однако, для реализации крупномасштабных процессов с участием НБН и его аналогов требуются более технологичные и доступные гетерогенные катализаторы, которые имеют ряд очевидных преимуществ по сравнению с гомогенными [4]. Одним из примеров таких процессов является арилирование НБН и его производных (Рис. 1), позволяющее вводить фенильные заместители в углеродный скелет НБН [5].

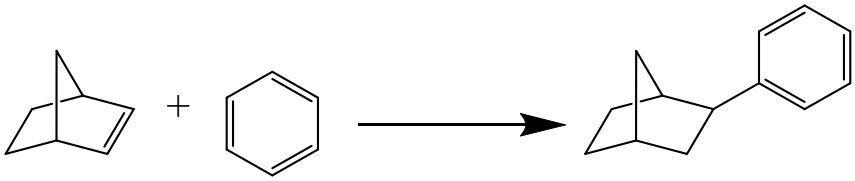


Рис. 1. Схема арилирования норборнена бензолом

Нами установлено, что при арилировании НБН с использованием некоторых цеолитных катализаторов (гранулированные цеолиты Y, MOR, ZSM-5 в H-форме высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой и др.) в среде углеводородных растворителей или самих аренов (бензол, толуол, *о-, м-, п*-ксилолы и др.) внедрение молекулы НБН происходит по связи С–Н ароматического кольца с образованием моно-, ди- и (в ряде случаев) три-замещенных арилнорборненов. Реакция на гетерогенных катализаторах протекает в течение 8 часов при 70^{o}С без использования инертной атмосферы, с полной конверсией НБН и высокой селективностью (до 95%) по индивидуальным арилнорборненам. Основными побочными продуктами являются известные для этого типа катализаторов трицикло[2.2.1.0$^{2.6}$]гептан, димеры бис-2,2'-норборнилидена и тримеры НБН [6].

УД-3-12

На основе комплекса физико-химических, кинетических и изотопных методов установлено строение образующихся продуктов. Сделаны предположения о механизме действия цеолитных катализаторов. Разработаны и оптимизированы условия получения некоторых индивидуальных соединений. Получены новые данные об участии в этой реакции широкого круга аренов и НБН-производных. Показана возможность управления направлениями внедрения НБН в ароматическое кольцо, учитывающая стерические особенности субстратов.

Таким образом использование гетерогенных цеолитных катализаторов применительно к норборненовым субстратам позволяет осуществлять процессы, реализованные ранее только с участием гомогенных каталитических систем.

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

Литература:

[1] Флид В.Р., Грингольц М.Л., Шамсиев Р.С., Финкельштейн Е.Ш. // Успехи химии. 2018. Т.87. С. 1169–1205.
[2] Shi C., Xu J., Pan L., Zhang X., Zou J.-J. // Chinese Journal of Chemical Engineering. 2021. V.35. P. 83–91.
[3] Li C., Liu L., Fu X., Huang J. // Synthesis. 2018. V.50. P. 2799–2823.
[4]. Дураков С.А., Колобов А.А., Флид В.Р. // Тонкие Химические Технологии. 2022. Т.17. С. 275–297.
[5]. Shibata K., Natsui S., Tobisu M., Fukumoto Y., Chatani N. // Nature Communications. 2017 V. 8, P. 1–8.
[6]. Grigor'eva, N.G., Bubennov, S.V., Khalilov, L.M., Kutepov, B. I. // Chinese Journal of Catalysis. 2015. V.36. P. 268–273.

УД-3-13

Определение серосодержащих соединений в УВ-матрицах

Сальников В.С.
ООО «Центр капиллярной хроматографии «ХромоСиб», Новосибирск, Россия
info@sibgc.com

Задача контроля серосодержащих соединений (ССС) в различных углеводородных матрицах (УВ-матрица) важный показатель для оценки технологического (коррозия оборудования, каталитические яды) и экологического фактора. Газовая хроматография занимает ведущее место в аналитическом контроле, а *кварцевые капиллярные колонки* (ККК) наиболее эффективны для разделения компонентов. Для селективного детектора на серу пламенно-фотометрического (ПФД) существует *блокирующий фактор* (ввод в оборот термина - [1]) - когда УВ в не разделенной на колонке паре ССС/УВ частично или полностью подавляет сигнал ССС. Рекомендуемые хроматографические фазы на основе полиметилсилоксана (ПМС), окиси кремния (GasPro) и дивинилбензольного сополимера (PLOT/Q) главным образом предназначены для анализа природного газа. Для более сложных УВ смесей с высоким содержанием группы компонентов $C_{2\text{-}4}$ применение этих фаз ограничено и рекомендуется использовать два параллельных канала с разными капиллярными колонками (как правило с ПМС и SiO_2).

Ранее [1] сообщалось, что разрабатывается газовый хроматограф и хроматографическая колонка для анализа большого класса ССС и основой этого является кварцевая капиллярная колонка с новой фазой: поли(1-триметилсилил-1-пропин) (ПТМСП). Для проведения испытаний был сконструирован газовый хроматограф со специальной инструментальной схемой анализа. Был применен много-портовый кран с двумя дозами для раздельного отбора, но одновременного ввода в колонку ССС и УВ газовых смесей различного состава, а установленные после колонки два детектора ПФД и ПИД позволяли одновременно получать синхронные по времени хроматограммы выхода ССС и УВ компонентов и методом наложения хроматограмм вести обработку полученных результатов.

Установлено, что капиллярная колонка с фазой ПТМСП хорошо разделяет большинство серосодержащих соединений, инспектируемых в УВ-матрицах. Испытано 20 соединений (рис.1). Однако время анализа с максимально полным разделением компонентов составляет до 60 мин. Даже с максимальной нагрузкой на хроматографическую колонку (доза 0,5 $см^3$, 100% смесь УВ, работа колонки без сброса) достигается полное разделение практически для всех ССС и УВ компонентов (рис.2).

Результаты исследования показали, что для этой – базовой версии хроматографической колонки/фазы, все же имеются две пары компонентов ССС/УВ, для которых наблюдается *блокирующий фактор*: H_2S/C_2H_4; этилмеркаптан/н-C_4H_{10}. Тем не менее, капиллярная колонка с фазой ПТМСП пригодна для большинства анализов на

УД-3-13

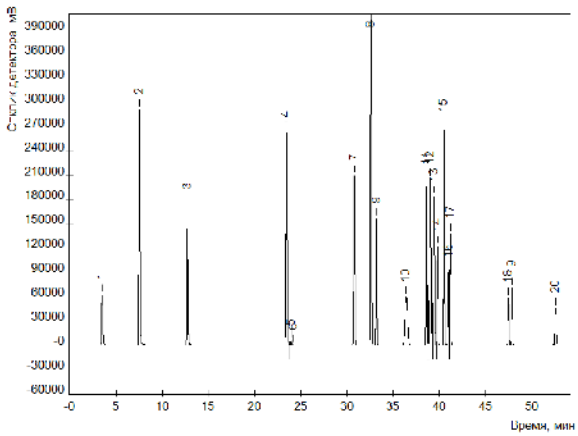


*Рис. 1. Хроматограмма газовой смеси ССС, колонка 30м*0.53мм*2.8мкм:*
1 – H_2S, 2 – COS, 3 – метилмеркаптан, 4 – этилмеркаптан, 5 – CS_2, 6 – диметилсульфид,
7 – и-пропилмеркаптан, 8 – н-пропилмеркаптан + метилэтилсульфид, 9 – тиофен,
10 – трет-бутилмеркаптан, 11 – диметилдисульфид, 12 – втор-бутилмеркаптан,
13 – и-бутилмеркаптан, 14 – диэтилсульфид, 15 – н-бутил-меркаптан, 16 – тиофан,
17 – 2-метилтиофен, 18 – 2-этилтиофен, 19 - 2,5-диметилтиофен, 20 - диэтилдисульфид

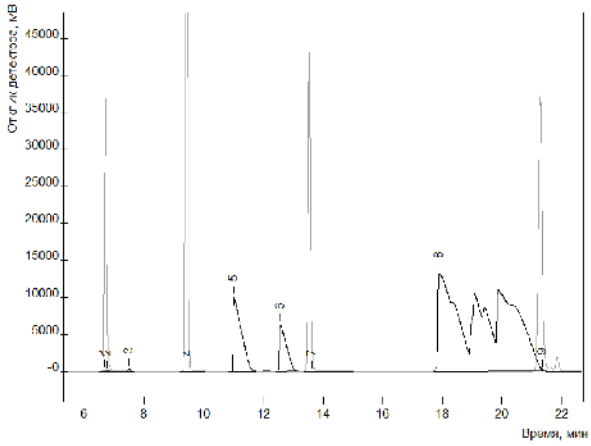


Рис. 2. Наложенные хроматограммы анализа ССС и УВ-матрицы:
1 – этилен, 2 -H_2S, 3 – этан, 4 – COS, 5 – пропилен, 6 – пропан, 7 – метилмеркаптан,
8 – вся группа C_4 УВ (последним выходит н-бутан), 9 - этилмеркаптан

серосодержащие соединения в УВ-матрицах. Проводимая в настоящее время модификация колонки и метода позволит достичь более эффективного разделения как сложных пар ССС/УВ, так и разделения самих ССС, а время анализа уменьшить до 30÷40 мин. Все это позволит расширить область применения – топливный газ (природный, попутный и проч.), чистые газы (этилен, пропилен, бутены и др.), широкая фракция легких углеводородов (ШФЛУ), сжиженный газ C_{2-4} (СУГ), жидкие нефтепродукты (НП). Один из этих вариантов – две параллельные колонки / два детектора ПФД.

Литература:

[1] Сальников В.С., Исаев К.А., Усова С.В. // Материалы 10-й Международной научно-технической конференции: Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства. Омск. 2020. С.15-16

УД-3-14

Высокоэффективные «бифункциональные» катализаторы озон-каталитического окисления летучих органических соединений

Бокарев Д.А., Канаев С.А., Брагина Г.О., Баева Г.Н., Стахеев А.Ю.
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия
st@ioc.ac.ru

Процесс полного каталитического окисления широко используется для удаления летучих органических соединений (ЛОС) из отходящих газов промышленных предприятий и автотранспорта. Однако его протекание требует повышенных температур (>200°C) даже при использовании современных катализаторов [1]. Радикально снизить температуру реакции позволяет введение в реакционную смесь небольших количеств озона [2], что позволяет удалять ЛОС уже при температурах 50 – 100°C. Столь высокая эффективность процесса озон-каталитического окисления (ОЗКО) связана с тем, что при адсорбции озона на поверхности катализатора происходит его быстрая диссоциация с образованием атомарного кислорода O* (реакция 1). Высокая реакционная способность атомарного кислорода и обеспечивает протекание окисления ЛОС с высокой скоростью при температуре близкой к температуре окружающей среды (реакция 2).

$$O_3 \rightarrow O_2 + O^* \quad (1)$$

$$O^* + C_xH_y \rightarrow xCO_2 + y/2\ H_2O \quad (2)$$

$$2O^* \rightarrow O_2 \quad (3)$$

Согласно приведенной схеме, температура протекания ОЗКО определяется температурой образования O*, поэтому для окисления ЛОС при 50 – 100°C необходимы катализаторы обладающие чрезвычайно высокой активностью в разложении озона. Как показали наши исследования, наибольшей активностью в этом процессе обладают оксиды Ni, Co, Fe и Cu, нанесенные SiO_2 или Al_2O_3 [3]. К сожалению, высокая активность этих оксидов приводит к тому, что основным маршрутом расходования высокоактивного атомарного кислорода может становится не маршрут окисления ЛОС (реакция 2), а рекомбинация атомарного O* (реакция 3), что приводит к нецелевому расходованию озона и снижает эффективность процесса ОЗКО [4].

Для решением данной проблемы нами предложен новый подход, заключающийся в дизайне катализаторов ОЗКО по «бифункциональному» принципу [5]. Для этого в состав катализатора вводится два компонента. Первый компонент обеспечивает разложение озона и образование O* при 50 – 100°C, а на втором компоненте происходит активация молекулы ЛОС и ее взаимодействие с O*. Варьирование соотношения компонентов и микроструктуры поверхности катализатора позволяет оптимизировать режим работы катализатора, свести к минимуму вклад нежелательного процесса

рекомбинации (реакция 3), резко увеличив вероятность взаимодействия O* с молекулой углеводорода, и обеспечить эффективное удаления ЛОС при 80-100°С.

В рамках данной работы проведен сравнительный анализ режимов работы «монофункционального» катализатора Co/SiO_2, и «бифункциональных» катализаторов двух типов: цеолитного катализатора Co-BEA и нанесенного оксидного катализатора $Co\text{-}V/SiO_2$ в реакциях разложения озона и озон-каталитического окисления. В качестве модельного ЛОС был использован н-бутан.

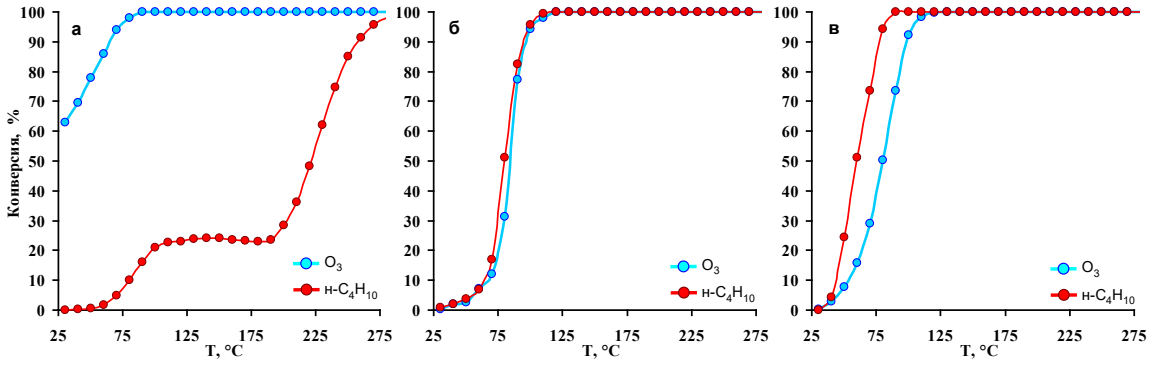


Рис. 1. Температурные зависимости конверсии озона и н-бутана в процессе ОЗКО для: а – монофункционального 0.5%Co/SiO_2, б - бифункционального 0.5%Co/BEA, в - бифункционального 0.5%Co11.5%V/SiO_2 (Условия: 100 ppm - н-C_4H_{10}, 1600 ppm O_3, N_2 баланс. GHSV=100 000 $ч^{-1}$)

Установлено, что использование «бифункциональных» катализаторов обеспечивает полное окисление *н*-бутана при температуре 80-100°С и высокой объемной скорости (100 000 $ч^{-1}$). При этом удается свести к минимуму расход озона, благодаря вовлечению кислорода воздуха в процесс окисления ЛОС.

Благодарности: Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда № 23-13-00214, https://rscf.ru/project/23-13-00214/

Литература:

[1] Heck R.M., J.R. Farrauto, S.T. Gulati, Catalytic Air Pollution Control. 3rd edition, John Wiley & Sons, New Jersey, USA, 2009, 522 pp.
[2] Liu B., Ji J., Zhang B., Hyang W., Gan W., Leung D.Y.C., Huang H. // J. Hazard. Mater., 2022. V.422. P.126847.
[3] Бокарев Д.А., Парамошин И.В., Канаев С.А., Стахеев А.Ю. // Кинетика и катализ 2023. Т.64. №.5. С.661.
[4] Бокарев Д.А., Парамошин И.В., Рассолов А.В., Канаев С.А., Брагина Г.О., Стахеев А.Ю. // Кинетика и катализ 2023. Т.64. №.6. С.811.
[5] Бокарев Д.А., Канаев С.А., Брагина Г.О., Ваулина А.Е., Баева Г.Н., Стахеев А.Ю. // Известия АН. Сер. Хим. 2024. Т.5. С.1201.

УД-3-15

Влияние баланса между кислотными и металлическими центрами в реакции изомеризации C_5-C_6 и C_7 углеводородов на бифункциональных катализаторах Pt(Pd)/SZ и Pt(Pd)/WZ. Новый взгляд на механизм реакции гидроизомеризации на бифункциональных катализаторах

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

Общепринятый бифункциональный механизм реакций изомеризации легких алканов предусматривает постадийное протекание реакции на металлических и кислотных центрах через дегидрирование н-алкана на металлическом центре с образованием алкена, протонированием образовавшегося алкена на кислотном центре Бренстеда с последующей его изомеризацией, гидрированием и десорбцией углеводорода изомерного строения.

В нашей работе [1] проведены экспериментальные и кинетические исследования реакции гидроизомеризации гептана на бифункциональном катализаторе Pt/WO_3-ZrO_2 в области низких температур с применением метода «single-event kinetics approach». Общая схема протекающих реакций показана на рисунке.

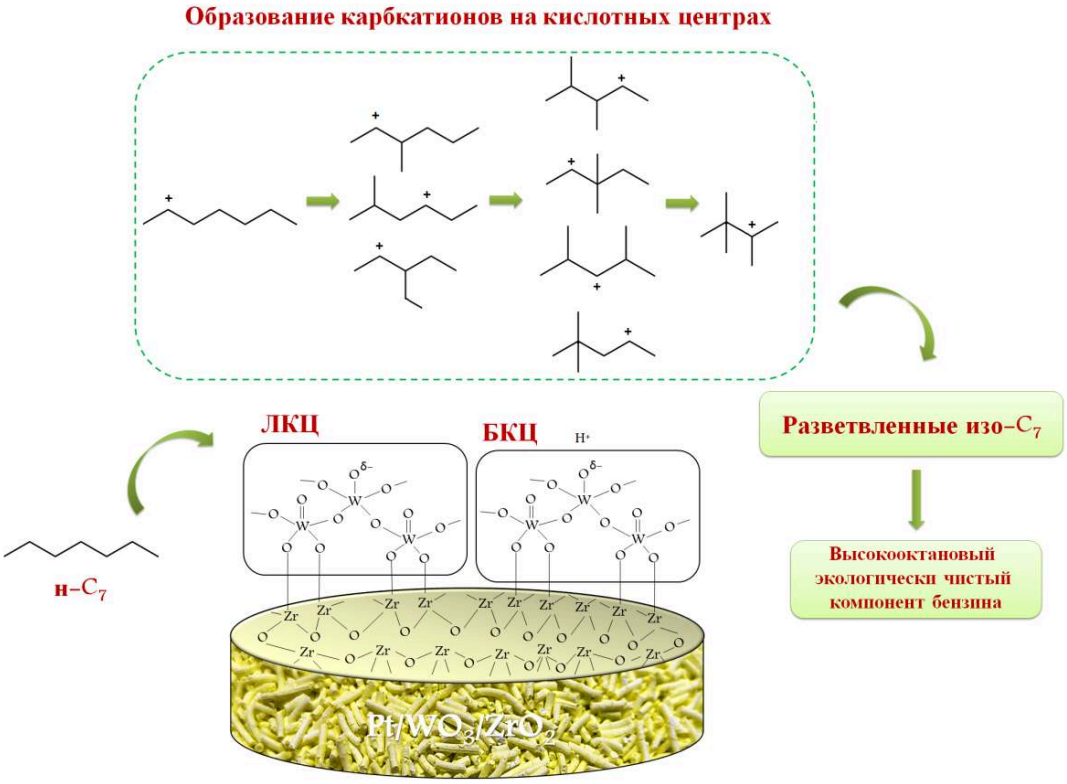


Рис. Гидроизомеризация гептана на кислотных центрах катализатора Pt/WO_3-ZrO_2

УД-З-15

Показано, что в бифункциональных по своей природе катализаторах Pt/WO_3-ZrO_2 наблюдаемые закономерности реакции изомеризации описываются монофункциональным механизмом, в котором карбкатион образуется из гептана на кислотных центрах:

- за счет отщепления гидрида на кислотных центрах Льюиса;
- путем протонирования на кислотных центрах Бренстеда.

Самой быстрой стадией реакции является десорбция карбкатионов с центров БКЦ и ЛКЦ, что предотвращает побочные реакции крекинга. Лимитирующей стадией реакции являются превращения протонированных циклопропановых комплексов, а также реакции β-расщепления.

Фактически предложена схема, которая описывает протекание реакции изомеризации на кислотных центрах WZ-носителя без участия металлического компонента, и в этом смысле механизм может быть описан, как монофункциональный.

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] Sotelo-Boyás R., Smolikov M.D., Shkurenok V.A., Lavrenov A.V., González-Garay A., Rosas-Trigueros J.L., Cázares-Marroquín J.F. Prediction of Alkyl Carbenium Ion Concentrations and Octane Number Increase in Heptane Hydroisomerization over a $Pt/WO_3/ZrO_2$ Catalyst // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2024. V. 63. P.1784-1801.

УД-3-16

Эффективность «корочковых» катализаторов PdM/Al_2O_3 (M = Ag, Au) с изолированными Pd_1 центрами в селективном гидрировании ацетилена

Машковский И.С.[1], Марков П.В.[1], Баева Г.Н.[1], Ваулина А.Е.[1,2], Смирнова Н.С.[1], Мельников Д.П.[1,3], Стахеев А.Ю.[1]

1 – Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия
2 – РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
3 – РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва, Россия
im@ioc.ac.ru

Каталитическое гидрирование алкинов является одним из важнейших классов реакций нефтехимического и тонкого органического синтеза. Характерным примером является селективное гидрирование ацетилена - наиболее крупнотоннажный промышленный процесс, который является ключевой стадией в предполимеризационной очистке этилена. Главной проблемой при разработке катализаторов селективного гидрирования является достижение одновременно высокой активности и высокой селективности по олефинам, особенно при высоких конверсиях алкиновых субстратов.

В настоящей работе разработаны новые PdM/Al_2O_3 (M = Ag, Au) биметаллические катализаторы с ультрамалым количеством палладия (0.04 вес. %) и «корочковым» распределением активного компонента. Характерная особенность катализаторов заключается в наличии Pd_1 активных центров, изолированных друг от друга атомами второго металла. В качестве носителя использовали сферический Al_2O_3 (ЗАО «Нижегородские сорбенты»). Образцы получали последовательной пропиткой по влагоемкости растворами соответствующих солей [1,2]. С целью определения морфологии и выявления закономерностей формирования и особенностей структуры катализаторы были детально охарактеризованы с использованием широкого набора физико-химических методов исследования, таких как электронно-зондовый микроанализ, просвечивающая электронная микроскопия, полевая эмиссионная сканирующая электронная микроскопия с энергодисперсионным анализом, ИК-спектроскопия адсорбированного CO, термопрограммируемое восстановление водородом, термопрограммируемая десорбция водорода и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. По результатам характеризации установлено, что макроструктура синтезированных нами катализаторов соответствует структуре коммерческих катализаторов крупнотоннажного промышленного процесса селективного гидрирования ацетилена в пиролизном этилене. На основании полученных данных были подобраны оптимальные условия формирования биметаллических частиц в катализаторах.

Каталитические свойства синтезированных образцов были изучены в реакции селективного гидрирования ацетилена при варьировании соотношения H_2:C_2H_2.

УД-З-16

Установлено, что «корочковые» PdM/Al_2O_3 (M = Ag, Au) катализаторы с соотношением M:Pd > 5 демонстрируют чрезвычайно высокую селективность, которая радикально превышает селективность монометаллического Pd/Al_2O_3 катализатора сравнения и находится на уровне лучших промышленных катализаторов зарубежных производителей. Высокие каталитические характеристики наряду с исключительной стабильностью катализаторов делают их перспективными в промышленном применении.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-13-00301, https://rscf.ru/project/23-13-00301/).

Литература:

[1] Марков П.В., Баева Г.Н., Смирнова Н.С., Ваулина А.Е., Мельников Д.П., Машковский И.С. // Известия академии наук. Серия химическая. 2024. Т.5. С. 1189-1196.
[2] Markov P.V., Mashkovsky I.S., Baeva G.N., Melnikov D.P., Stakheev A.Yu. // Mendeleev Communications. 2023. V. 33. P. 836-838.

УД-3-17

Хлоридные комплексы палладия в катализе гидрохлорирования ацетилена: стереоселективность и механизмы реакции

Митченко С.А., Краснякова Т.В., Никитенко Д.В., Кобец К.Д.
Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко, Донецк, Россия
samit_rpt@mail.ru

Большинство промышленных химических процессов являются каталитическими - их доля составляет более 90 % и обеспечивает около 30 % стоимости всей продукции мирового производства. В качестве катализаторов часто применяются переходные металлы и их соединения. Промышленно важный процесс - гидрохлорирование ацетилена – использует нанесенный на активированный уголь хлорид ртути, который легко сублимирует в реакционных условиях. Будучи мощным токсином, негативно воздействующим на организм, пары ртути и ее соединения представляют значительную проблему для общественного здравоохранения. Вступившая в силу 16 августа 2017 г. Минаматская конвенция по ртути встала на защиту здоровья человека и окружающей среды путем ограничения использования ртутьсодержащих соединений в промышленных процессах, в том числе и при производстве винилхлорида. Это стимулировало рост исследовательского интереса к поиску не содержащих ртути катализаторов гидрохлорирования ацетилена [1].

В качестве потенциальных претендентов на замещение ртутного катализатора для получения винилхлорида каталитическим гидрохлорированием ацетилена часто рассматриваются системы на основе благородных металлов, например, Au, Ru, Pd [2-6]. Несмотря на многообещающую начальную активность рутениевые и золотосодержащие катализаторы страдают от дезактивации и до сих пор не внедрены в производство [7, 8]. В этом плане более перспективными представляются палладийсодержащие каталитические системы.

Конструирование новых каталитических систем становится возможным при понимании механизма каталитического действия. Для выяснения механистических аспектов реакции, как правило, используются квантово-химические подходы [8, 9], причем зачастую не отвечающие экспериментальным данным и/или сильно абстрагированные от реального состояния катализатора. Сформировать представления о реакционном механизме помогает использование в реакции изотопно-меченых субстратов – их применение позволяет установить стереоселективность процесса и выявить лимитирующую стадию как играющую определяющую роль в механизме реакции.

Использование меченых дейтерием реагентов позволило показать, что поверхность нанесенной на активированный уголь соли $PdCl_2$ катализирует присоединение молекулы хлористого водорода к тройной связи ацетилена с образованием двух стереоизомеров винилхлорида – в *цис*(*син*)- и *транс*(*анти*)-конфигурации.

УД-3-17

Эффективная энергия активации образования *цис*-винилхлорида примерно на 21 кДж/моль выше, чем для формирования *транс*-изотопомера. Стереоселективность по *цис*-HDC=CDCl монотонно увеличивается как с ростом содержания активного металла в составе катализатора, так и по мере повышения температуры реакции, достигая при высоких загрузке (5 %) и температуре (170 °C) практически эквимолярного содержания с *транс*-HDC=CDCl. В системах с нанесенными палладиевыми катализаторами наблюдаются два разных по величине изотопных эффекта HCl/DCl – кинетический и продуктовый (полученный из соотношения H_2C=CHCl и DHC=CHCl), что указывает на разрыв связи HCl в двух стадиях каталитической реакции.

Наличие двух маршрутов реакции с образованием различных стереоизомеров продукта означает, что на каталитически активной поверхности присутствует как минимум два типа реакционных центров гидрохлорирования ацетилена, отвечающих за разные пути процесса. Можно полагать, что продукт *анти*-присоединения образуется при участии двух топологически связанных хлоридных комплексов Pd на поверхности наночастиц или субнаноразмерных кластеров $PdCl_2$, тогда как для продукта *син*-присоединения в качестве активных центров выступают изолированные металлокомплексы палладия. С учетом таких предположений нами было выполнено dft моделирование механизмов каталитического гидрохлорирования ацетилена на нанесенных на активированный уголь хлоридных комплексах палладия.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, бюджетная тема “Каталитические превращения углеводородов и их производных в гомогенных и гетерогенных условиях с образованием новых связей C–C, S–O и C–элемент (FRES-2023-0005)”.

Литература:

[1] Shen Z., Liu Y., Han Y., Qin Y., Li J., Xing P., Jiang B. // RSC Advances 2020. V. 10. № 25. P. 14556-14569.
[2] Liu X., Conte M., Elias D., Lu L., Morgan D.J., Freakley S.J., Johnston P., Kiely C.J., Hutchings G.J. // Catalysis Science and Technology. 2016. V. 6. № 13. P. 5144-5153.
[3] Kaiser S.K., Lin R., Mitchell S., Fako E., Krumeich F., Hauert R., Safonova O.V., Kondratenko V.A., Kondratenko E.V., Collins S.M., Midgley P.A., López N., Pérez-Ramírez J. // Chemical Science. 2019. V. 10. № 2. P. 359-369.
[4] Kaiser S.K., Fako E., Surin I., Krumeich F., Kondratenko V.A., Kondratenko E.V., Clark A.H., López N., Pérez-Ramírez J. // Nature Nanotechnology. 2022. V. 17. № 6. P. 606-612.
[5] Wang S., Wan L., Jin C., Wang T., Zhuge K., Yue Y., Cai H., Wang B., Chang R., Zhao J., Li X. // Applied Catalysis A: General. 2023. V. 665. P. 119382.
[6] Zhang M., Wang L., Yan H., Lian L., Si J., Long Z., Cui X., Wang J., Zhao L., Yang C., Wu R., Ma L. // Journal of Materials Research and Technology. 2021. V. 13. P. 2055-2065.
[7] Kaiser S.K., Fako E., Manzocchi G., Krumeich F., Hauert R., Clark A.H., Safonova O.V., López N., Pérez-Ramírez J. // Nature Catalysis. 2020. V. 3. № 4. P. 376-385.
[8] Wang B., Yue Y., Jin C., Lu J., Wang S., Yu L., Guo L., Li R., Hu Z.T., Pan Z., Zhao J., Li X. // Applied Catalysis B: Environmental. 2020. V. 272. P. 118944.
[9] Song L., Liu L., Zhu M., Dai B. // Chinese Journal of Chemical Engineering. 2022. V. 45. P. 32-40.

УД-3-18

Каталитическая коррозия промышленных платиноидных сеток в процессе высокотемпературного окисления аммиака воздухом

Саланов А.Н., Серкова А.Н., Жирнова А.С., Исупова Л.А.
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия
salanov@catalysis.ru

Высокотемпературное окисление аммиака на платиноидных сетках до оксида NO применяется для промышленного получения азотной кислоты. Мировое годовое производство HNO_3 достигает 70−80 млн тонн. Около 80% произведенной кислоты используется для получения минеральных удобрений, применяемых в сельском хозяйстве. В процессе окисления NH_3 на платиноидных сетках формируются коррозионные слои, которые снижают активность и прочность сеток, а также увеличивают потери катализатора. Для повышения эффективности катализаторов, применяемых в промышленном окислении NH_3, активно изучаются коррозионные структуры на поверхности катализаторов. Методами растровой электронной микроскопии (РЭМ), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и рентгенофазового анализа (РФА) были исследованы морфология, микроструктура, а также фазовый и химический состав коррозионных структур на промышленных Pt−Pd−Rh−Ru сетках с составом 81, 15, 3.5, 0.5 мас. %, использованных в окислении NH_3 воздухом при T = 1133 К и давлении 3.6 бар [1]. В ходе данного каталитического процесса существенно изменяются свойства и характеристики поверхности и приповерхностных слоев катализатора. Использованные методы характеризуют материалы на различной глубине в интервале от 1 нм до 10 мкм. Кроме того, методами РЭМ и ЭДС можно анализировать микроструктуру и химический состав материалов на глубине от 1 нм до 1 мкм путем изменения энергии электронов зонда в интервале от 1 до 30 кэВ. Полученные этими методами свойства и характеристики поверхности и объема Pt−Pd−Rh−Ru сеток дают новый взгляд на коррозию катализатора в процессе окисления NH_3.

На фронтальной стороне Pt−Pd−Rh−Ru сетки, использованной в окислении NH_3, обнаруживаются фрагменты поверхности с гладкой микрозернистой структурой и сплошным шероховатым слоем из крупных агломератов, указывающих на начало коррозионного процесса и на глубокую коррозию катализатора, соответственно. На межзеренных границах микрозернистой структуры были обнаружены оксидные частицы размером около 100 нм, содержащие оксиды Rh_2O_3, Fe_2O_3 и MgO. Оксидные частицы образуются в ходе миграции атомов Rh по межзеренным границам и попадания на поверхность примесей Fe и Mg из газовой фазы. В области оксидных частиц фиксируются ямки травления, образующиеся в ходе миграции атомов металлов из объема сквозь частицы и последующего испарения в газовую фазу. Обнаруженные поверхностные ямки травления на межзеренных границах и на поверхности зерен

являются активными центрами коррозии типа “горячие точки”. Сплошной коррозионный слой включает пористые кристаллические агломераты с размерами от 3 до 18 мкм (~10 мкм) в концентрации 4.9×10^5 см$^{-2}$. На поверхности агломератов не были обнаружены ямки травления, связанные с дислокациями, однако были зарегистрированы поры с диаметром от 0.1 до 1.7 мкм в концентрации 1.3×10^7 см$^{-2}$. В ходе формирования коррозионного слоя на Pt−Pd−Rh−Ru сетках, удельная поверхность сетки увеличивается от 26 см^2/г (новая сетка) до 260 см^2/г. По мере формирования коррозионного слоя величины параметра ГЦК ячейки (*a*) и размера области когерентного рассеивания (*D*) практически не изменяются. Для новой и обеих сторон сетки, использованной в окислении NH_3 величины для *a* и *D* имеют значения равные 3.903, 3.900, 3.902 Å и 51, 74, 39 нм, соответственно. Полученные величины этих параметров свидетельствуют о высокой стабильности данного металлического сплава в процессе высокотемпературного окисления NH_3.

Результаты всестороннего исследования промышленных Pt−Pd−Rh−Ru сеток, использованных в окислении NH_3, позволили установить основные закономерности каталитической коррозии платиноидных сеток в процессе высокотемпературного окисления NH_3. В начале коррозионного процесса, вследствие образования ямок травления в области оксидных частиц на межзеренных границах и дислокациий на поверхности зерен увеличивается удельная поверхность катализатора. Вследствие этого растет интенсивность окисления NH_3, повышается температура и соответственно ускоряется коррозия катализатора. В процессе окисления NH_3 на отдельных локальных участках поверхности с повышенной концентрацией дефектов и абсорбированных атомов $O_{аб}$ и $N_{аб}$ возникают “горячие участки”, которые формируют в коррозионном слое температурные градиенты и области с различной температурой, включая “холодные” агломераты и “горячие” участки поверхности проволоки. Вследствие этого происходит массоперенос металлов с “горячих” на “холодные” участки катализатора, как в ходе поверхностной диффузии атомов металлов, так и испарения, и конденсации летучих оксидов типа PtO_2 и др. В результате этих процессов осуществляется глубокая коррозия катализатора с формированием шероховатого слоя из крупных кристаллических агломератов. Анализ тепловыделения на поверхности катализатора вследствие высоко экзотермического окисления NH_3 свидетельствует о возможности локального перегрева поверхности в процессе окисления NH_3 на платиноидных катализаторах.

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

Литература:

[1] *Salanov A.N., et. al.* // Materials Chemistry and Physics. 2021. V. 273. P. 125138−125151.

УД-3-19

Каталитическая переработка угольного метана в водородсодержащий газ

Матус Е.В., Сальников А.В., Тайлаков О.В., Хайрулин С.Р.
Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, Кемерово, Россия
sera_59@mail.ru

Топливно-энергетический комплекс, представляющий собой систему добычи и производства топлива и энергии, их транспортировки, распределения и использования, – один из основных источников загрязнения окружающей среды. Считается, что глобальное потепление, вызванное деятельностью человека, на четверть обусловлено выбросами метана. Сокращение выбросов метана – возможность не только улучшить качество воздуха и противодействовать изменению климата в краткосрочной перспективе, но и рационально использовать это углеводородное сырье. Эффективными мерами сокращения эмиссии метана является улавливание и утилизация метана, выделяющегося при дегазации угольных пластов и добыче угля, а также метана на выведенных из эксплуатации угольных шахтах. В качестве рациональных вариантов переработки угольного метана рассматривают процессы окислительного риформинга метана, целевым продуктом которых служит водородсодержащий газ [1–3]. Цель данного исследования – разработка научных основ технологии комплексной переработки угольного метана в полезные химические продукты.

В основе процесса переработки угольного метана использовался каталитический три-риформинг метана (ТРМ) – процесс, сочетающий паровой риформинг метана, сухой риформинг метана и парциальное окисление метана и позволяющий получать синтез-газ из метановоздушной смеси переменного состава:

$3CH_4 + 0.5O_2 + H_2O + CO_2 \rightarrow 4CO + 7H_2$

Реакцию ТРМ проводили в присутствии нанесенных на оксид алюминия никелевых катализаторов в проточном кварцевом реакторе при атмосферном давлении, объемной скорости потока 24000 $ч^{-1}$, температуре 150–850^{o}C и варьировании концентрации метана, соответствующей определенному этапу угольного производства:

- 1 об. % – метан, содержащийся в вентиляционном воздухе подземных шахт (вентиляционный метан, Ventilation Air Methane, VAM);
- 30 и 50 об. % – метан из угольных шахт, извлекаемый за счет попутной дегазации (шахтный метан, Coal Mine Methane, CMM-1 и CMM-2).
- 70 об. % – метан из закрытых угольных шахт (Abandoned Mine Methane, AMM).

Установлен характер влияния состава угольного метана на его конверсию и состав получаемых продуктов в процессе каталитического три-риформинга. Определены температурная и временная зависимости конверсии сырья и выхода продуктов. Показано, что конверсия метана увеличивается с ростом мольного соотношения O/C

(0.18→41.8) в исходной смеси и при 700°C составляет 26, 42, 84 и 92% для угольного метана типа АММ, СММ-2, СММ-1 и VAM, соответственно. Добавление окислителей (CO_2+H_2O) в высококонцентрированную по метану смесь приводит к значительному увеличению конверсии метана (39→91%), выхода водорода (48→81%) и стабильности этих показателей во времени за счет оптимизации мольного соотношения O/C (0.42→1.3).

Исследована стабильность работы катализаторов, выполнен сопоставительный анализ физико-химических свойств исходных и отработанных катализаторов и выявлен характер зависимости степени дезактивации от мольного соотношения компонентов реакционной смеси. Установлено, что для исследуемых составов угольного метана степень дезактивации составляет не более 5%, за исключением смеси типа СММ-2, отличающейся низким мольным соотношением O/C равным 0.4. Выявлено, что мольное соотношение O/C, зависящее от концентрационных особенностей состава угольного метана, влияет на степень и причины дезактивации: при O/C > 1.3 (тип смеси VAM) основным фактором является процесс спекания; при O/C < 0.5 (тип смеси СММ-2, АММ) – зауглероживание; при 0.5 < O/C < 1.3 (тип смеси СММ-1) реализуются оба фактора, но достигается более высокая устойчивость каталитических систем к спеканию и зауглероживанию.

Результаты каталитических испытаний сопоставлены с данными термодинамического анализа и проведена оптимизация условий процесса. Определено, что выход водорода максимален (96%) при мольном соотношении O/C равном 1.1, а его концентрация в продуктах реакции достигает 40 об. %. Утилизация шахтного метана с использованием предлагаемой каталитической технологии решает ряд важных задач, связанных с сохранением природных ресурсов, охраной окружающей среды и безопасностью угольных шахт, что является залогом устойчивого развития.

Благодарности: Исследование выполнено за счет грантов Российского научного фонда 22-13-20040, https://rscf.ru/project/22-13-20040/ и Региона Кемеровская область – Кузбасс.

Литература:

[1] Matus E.V., Ismagilov I.Z., Mikhaylova E.S., Ismagilov Z.R. // Eurasian Chem.-Technol. J. 2022. Vol. 24. P. 69-91.
[2] Wang X., Wei K., Yan S., Wu Y., Kang J., Feng P., Wang S., Zhou F., Ling Y. // Appl. Catal. B. 2020. Vol. 268. P. 118413.
[3] Yin J., Su S., Bae J. S., Yu X. X., Cunnington M., Jin Y. // Energy Fuels. 2020. Vol. 34. P. 655-664.

УД-3-20

Исследование кобальтовых катализаторов в реакции разложения аммиака

Волик А.В.[1], Яковенко Р.Е.[1], Салиев А.Н.[1], Савостьянов А.П.[1], Краснякова Т.В.[2], Митченко С.А.[2]

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

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

Andron98and@mail.ru

В настоящее время в мире актуальна ориентация на «Зеленую» энергетику. Водород позиционируется как экологически чистый энергоноситель. Однако существуют проблемы его транспортировки и хранения. Перспективным носителем водорода является аммиак [1], так как при его разложении образуется азот (25 об. %) и водород (75 об. %). Реакция протекает по следующему уравнению.

$$2NH_{3\,(г)} \leftrightarrow N_{2\,(г)} + 3H_{2(г)}$$

Разложение аммиака происходит при температуре 400 – 600 °С на катализаторах, содержащих металлы восьмой группы. Перспективными считаются катализаторами на основе кобальта, поскольку они дешевле рутениевых и активнее никелевых. Целью настоящей работы является исследование способов активации кобальтовых катализаторов и их стабильности в реакции разложения аммиака.

Катализатор Co-Al_2O_3/SiO_2 готовили методом пропитки носителя водным раствором нитрата кобальта и нитрата алюминия. В качестве носителя использовали силикагель. Восстановление проводили в токе водорода. Катализатор, восстановленный таким способом обозначен R. Катализатор ROR так же, как R восстанавливали водородом, далее восстановленный образец 8ч обрабатывали воздухом при ОСГ 400 $ч^{-1}$, давлении 0.1 МПа, температуре 250 ºС, завершали процесс восстановлением водородом – 1 ч при ОСГ 1000 $ч^{-1}$, 0.1 МПа, 400 ºС. Катализатор, обозначенный RCR, на первой и третьей стадии восстанавливали аналогично ROR, а на второй обрабатывали 14ч монооксидом углерода при ОСГ 400 $ч^{-1}$, 2.0 МПа, 250 ºС.

Испытания катализаторов проводились на лабораторной установке с интегральным реактором в непрерывном проточном режиме при атмосферном давлении. Установка снабжена системой подачи газа, регулирования расхода, температуры и давления [2].

Исследования показали, что для катализаторов ROR, RCR, R степень превращения аммиака увеличивается с повышением температуры. Испытания Co-Al_2O_3/SiO_2 (R) катализатора в длительном эксперименте показали его высокую стабильность в реакции разложения аммиака.

УД-3-20

Таблица 1. Степень превращения аммиака X_{NH_3}, при ОСГ 3000 $ч^{-1}$

Температура, °С	Степень превращения аммиака, %		
	ROR	RCR	R
400	15	15	12
450	25	27	27
500	60	68	64
550	95	97	96

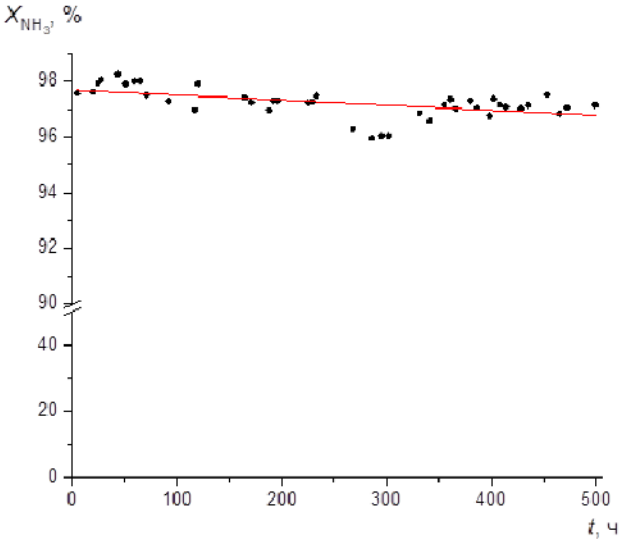


Рис. 1. Зависимость степени разложения аммиака от времени на катализаторе Co-Al_2O_3/SiO_2 (R).

Полученные результаты показывают, что процедуры гидрирование-карбидизация-гидрирование и восстановление-окисление-восстановление практически не оказывают влияния на повышение активности катализатора в реакции разложения аммиака. Оптимальным является катализатор, восстановленный традиционным методом, промотированный оксидом алюминия – Co-Al_2O_3/SiO_2 (R). Длительные испытания такого катализатора показывают высокую стабильность – за 500 часов реакции при 550 °С степень разложения аммиака снизилась не более, чем на 1 %.

Благодарности: Исследование выполнено при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания FENN-2024-0002.

Литература:

[1] Савостьянов А.П., Кравченко О.А. // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки. 2021. № 1. С. 50-55.
[2] Яковенко Р.Е., Краснякова Т.В., Салиев А.Н., Шилов М.А., Волик А.В., Савостьянов А.П., Митченко С.А. // Кинетика и катализ. 2023. Т. 64. № 2. стр. 203-215.

УД-3-21

Разработка катализатора для получения формальдегида из метанола

Костюченко В.В.[1], Лавров С.Г.[1], Сайфуллин Р.А.[1], Половинкин М.А.[1], Синицын С.А.[2], Гаврилов Ю.В.[1], Ванчурин В.И.[2], Маслов Н.С.[2]

1 – АО «Техметалл-2002», Кировград, Свердловская обл., Россия

2 – РХТУ имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия

vanchourin@mail.ru

Решение проблемы импортозамещения в ассортименте катализаторов, необходимых отечественной химической промышленности является важной и актуальной задачей. В особой степени эта задача актуальна для производства железомолибденового катализатора (ЖМК) для крупнотоннажного промышленного процесса получения формальдегида из метанола.

Анализ состояния рынка поставок ЖМК на профильные предприятия РФ показывает сохранение монополии импортных поставок и смену стран-производителей катализатора.

Современные ЖМК имеют высокие показатели конверсии метанола (~98%) и селективности по формальдегиду (~92%) [1]. Однако показатель их механической прочности нельзя признать в полной мере достаточным. Технология ЖМК, основанная на осаждении молибдата железа при взаимодействии растворов солей компонентов, содержит стоки, образующиеся при фильтрации и промывке осадка, а также использование дорогостоящего прецизионного оборудования для формования ЖМК таблетированием [2].

АО «Техметалл-2002» совместно с сотрудниками РХТУ имени Д.И. Менделеева выполнен комплекс НИР по бессточной технологии и формованию ЖМК экструзией [3], по результатам выполненных работ получен патент RU № 2695617 «Способ получения катализатора окисления метанола до формальдегида» [4].

Разработанная технология решает проблемы экологии (бессточная), повышает прочность зерен катализатора по сравнению с методом таблетирования, улучшает пористую структуру зерна, обеспечивает высокую активность и селективность катализатора. Ниже приведены характеристики образцов ЖМК, полученных методом экструзии и таблетированием.

Показатели образцов ЖМК

№ п/п	Типоразмер зерна	Активность при 350 ^{0}C, %	Прочность зерна, Н	Метод получения ЖМК
1.	Трубка Ø5/3	98	40	экструзия
2.	Звезда Ø4	98	92	экструзия
3.	Clariant Ø5/3	98	10	таблетирование

Прочность измерена по стандарту ASTM D4179 [5].

Экструзионный способ производства ЖМК позволяет производить разнообразные формы зерна, как в виде кольца разного диаметра, так и в форме трилистника, ребристых трубок с 3, 4, 5, 6-ю ребрами для достижения эффективного теплообмена зерен при эксплуатации. Технологическое оформление производства типичное как на стадии приготовления активного компонента, так и на стадии термообработки; на стадии экструзии пригодны комплексы экструдеров и устройств резки экструдатов, применяемых в производстве керамических изделий. Ниже приведен пример технологической блок-схемы производства ЖМК.

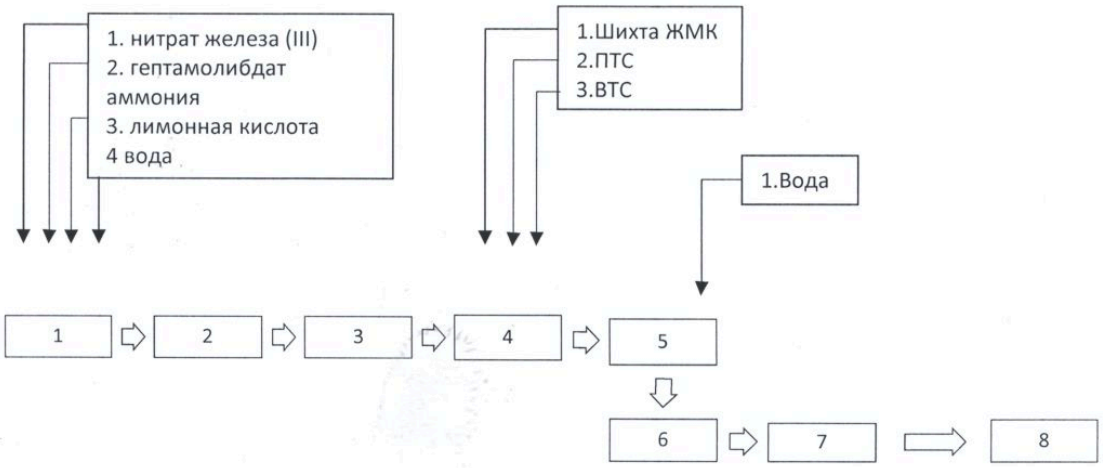


Рис.1. Технологическая блок-схема производства ЖМК

1. Приготовление пасты активного компонента в Z-образном смесителе.
2. Упарка пасты в Z-образном смесителе.
3. Термическая обработка и получение порошка катализатора.
4. Приготовление шихты компонентов в шаровой мельнице.
5. Приготовление формовочной катализаторной массы в смесителе.
6. Экструзионное формование массы на шнековом экструдере.
7. Сушка и прокалка катализатора.
8. Фасовка продукции.

Результаты разработки катализатора ЖМК защищены патентом [4] и могут быть применены для импортозамещения катализаторов ЖМК в процессе получения формальдегида из метанола.

Литература:

[1] Овчинникова Е.В., Чумаченко В.А., Валуйских Н.Н. // Исследованиевлияния параметров процесса на температурные режимы и производительность трубчатого реактора окисления метанола в формальдегид. Катализ в промышленности. 2013. №4. С.51-67.
[2] Патент № EP – 1645332.
[3] Половинкин М.А., Костюченко В.В., Ванчурин В.И., Джумамухамедов Д.Ш., Водолеев В.В. // Экструзионное формование энергосберегающих форм зерен (типоразмеров) железомолибденового катализатора для процесса окисления метанола в формальдегид. Катализ в промышленности. 2013. №4. С.24-30.
[4] Патент № RU – 2695617.
[5] ASTM D4179.

УД-3-22

Окислительная конденсация метана на катализаторах Ruddlesden-Popper $Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$

Иванова Ю.А.[1], Павлова С.Н.[1], Нартова А.В.[1], Исупова Л.А.[1], Горкуша А.С.[2], Цыбуля С.В.[1]
1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
2 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия
ivanova@catalysis.ru

Каталитический процесс окислительной конденсации метана (ОКМ) рассматривается как перспективный прямой способ получения C_2-углеводородов из метана [1]. Считается, что реакция протекает по гетерогенно-гомогенному механизму, и активность катализаторов в реакции определяется наличием активных кислородных центров, способных активировать метан и генерировать метильные радикалы. В качестве перспективных катализаторов реакции ОКМ можно рассматривать смешанные оксиды со структурой перовскита $Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$, в том числе слоистого перовскита, состоящие из чередующихся слоев перовскита и оксида. Изменение катионного состава или соотношения катионов в подрешетках, а также способ приготовления могут оказывать влияние на каталитическую активность таких перовскитоподобных оксидов – фаз Ruddlesden-Popper .

В работе изучено влияние состава перовскитоподобных оксидов Ruddlesden-Popper $Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$ и условий приготовления Sr_2TiO_4 на каталитическую активность в процессе ОКМ. Образцы катализаторов охарактеризовывали методами: адсорбции, РФА, БЭТ, РФЭС, СЭМ, ИК-Фурье. Каталитическую активность в ОКМ определяли для фракции 0.25-0.50 мм при температуре 900 °C, (CH_4: O_2 = 4, CH_4:O_2:N_2 = 46:11.5:42.5% vol, GHSV = 150 000 ч $^{-1}$).

Для однофазных оксидов $SrTiO_3$, Sr_2TiO_4, $Sr_3Ti_2O_7$, полученных механохимическим методом (МА) из прекурсоров $SrCO_3$ и TiO_2 после прокаливания при 1300 °C самую высокую активность продемонстрировал образец Sr_2TiO_4 (рис. 1). Приготовить перовскит состава Sr_2TiO_4 можно различными методами (золь-метод осаждения (СП), соосаждение (СО), метод цитратного предшественника (СТ) и механохимической активации (МА) в более мягких условиях термообработки (при 1100 °C) [2]. Среди образцов состава Sr_2TiO_4, полученных разными методами, самым активным оказался образец полученный методом МА с конверсией X_{CH4} – 22%, селективностью C_2 – 58% и выходом C_2 - 12,5% (при 900 °C), а наиболее селективным – образец, полученный методом (СТ) с C_2 – 64%, однако он продемонстрировал низкую активность X_{CH4} – 9% и был фазово – неоднородным (рис. 1а). Исследование образцов Sr_2TiO_4, полученных разными методами показало, что на поверхности образцов присутствуют две основные формы кислорода - в перовските (O_{per}) и оксиде стронция (O_{ox}). Соотношение форм кислорода (O_{ox}/O_{per}) зависит от состава поверхности (отношения Sr/Ti) в образцах – выше отношение Sr/Ti, выше отношение (O_{ox}/O_{per}) (рис. 2а), что, однако, нелинейно влияет на селективность C_2 и на соотношение продуктов C_2H_6 и C_2H_4. Исследование образцов Sr_2TiO_4, полученных методом МА из разных предшественников (SrO, $SrCO_3$, TiO_2, TiO(OH)) [3], также выявило влияние предшественников на соотношение Sr/Ti и (O_{ox}/O_{per}) на поверхности оксидов, а также то, что существует оптимальное соотношение

Sr/Ti в интервале 2-3, которое обеспечивает баланс активных центров (O_{ox}/O_{per}) способных окислять CH_4 до относительно высоких значений ~ 26%, но при этом обеспечивает высокую селективность C_2 ~ 60% и выход C_2 ~ 16% (при 900 °C) (рис. 2b); такой активный и стабильность катализатор был получен методом МА из прекурсоров $SrCO_3$ и TiO_2 (время МА обработки 10 мин, прокаливание - 1100 °C) [3].

Показано, что при МА синтезе более сильное воздействие, связанное с количеством подведенной энергии (за счет длительности обработки и мощности мельницы), приводит к более сильному разупорядочению структуры прекурсоров, что облегчает спекание и синтез однофазных образцов Sr_2TiO_4 в более мягких условиях (1100 °C

Таким образом, было показано, что метод МА позволяет получать однофазные образцы гомологического ряда перовскитоподобных оксидов $Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$, среди которых в реакции ОКМ лучшими показателями активности обладает образец состава Sr_2TiO_4, полученный метод МА из прекурсоров $SrCO_3$ и TiO_2, в сравнении с другими способами синтеза. Более сильное энергетическое воздействие на прекурсоры облегчает получение Sr_2TiO_4 методом МА. Конверсия CH_4, селективность и выход C_2 изменяются через максимум в зависимости от поверхностной концентрации Sr и соотношения количества кислорода в SrO и перовските, что, вероятно, связанно с микроструктурными особенностями (дефектностью) сформированной поверхности частиц оксидов и требует более детальных исследований.

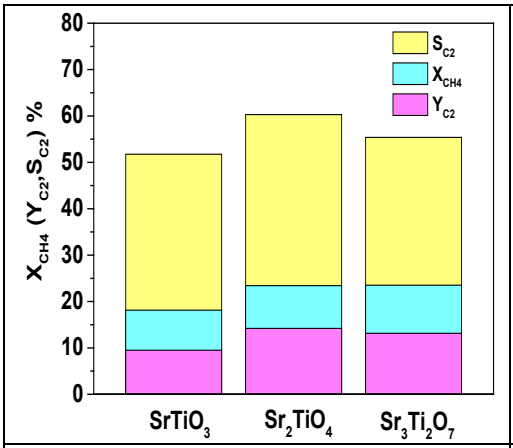


Рис.1. Каталитические свойства $Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$, приготовленных МА методом после термообработки при 1300 С, в реакции ОКМ при 900 °С.

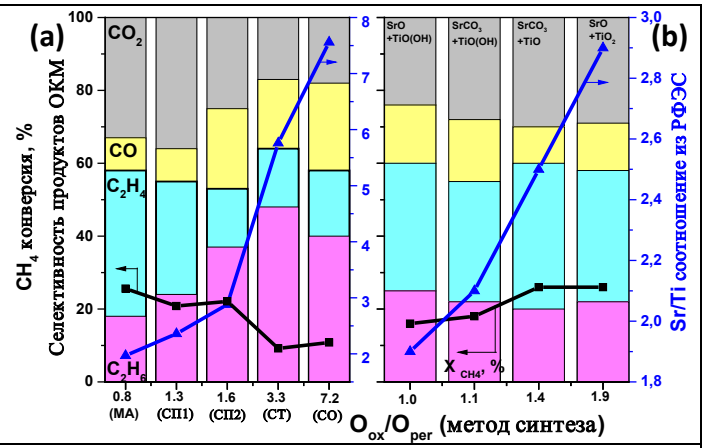


Рис.2. Каталитические свойства Sr_2TiO_4 различного приготовления (конверсия метана, выход продуктов) в зависимости от соотношения Sr/Ti и O_{ox}/O_{per} на поверхности по данным РФЭС.

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

Литература:

[1] A. Galadima, O. Muraza // J. Indust. Engin. Chem. 2016. V. 37 P. 1.
[2] Y.A.Ivanova, E.F.Sutormina, N.A.Rudina, A.V.Nartova, L.A.Isupova //Catal. Commun. 2018. V. 117. P. 43. DOI: 10.1016/j.catcom.2018.08.001
[3] S. Pavlova,Y. Ivanova, S. Tsybulya,Y. Chesalov, A. Nartova, E. Suprun, L. Isupova // Catalysts. 2022. V.12. N9. 929:1-20. DOI: 10.3390/catal12090929

УД-3-23

Кобальт-самариевые оксидные системы - новые эффективные катализаторы кислородной и углекислотной конверсии метана в синтез-газ

Локтев А.С.[1,2], Дедов А.Г.[1,2]

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

2 – Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина, Москва, Россия

al57@rambler.ru

Кислородная и углекислотная конверсия метана (соответственно ККМ и УКМ) – перспективные процессы получения водорода и синтез-газа. Промышленный процесс паровой конверсии метана является высокоэнергозатратным, но позволяет получать газовую смесь с высоким содержанием водорода. Процесс ККМ экзотермичен и реализован в некаталитическом варианте, а состав получаемого синтез-газа, как и в процессе УКМ, пригоден для последующей переработки в продукты нефтехимии. Процесс УКМ также энергозатратен, но позволяет утилизировать метан и диоксид углерода, относящиеся к основным парниковым газам, а также позволяет перерабатывать возобновляемое сырьё – биогаз, что соответствует принципам декарбонизации. Реализация каталитических процессов ККМ и УКМ во многом сдерживается склонностью многих известных катализаторов к образованию коксовых отложений и «спеканию» активных центров катализаторов.

Целью проведенных исследований являлась разработка новых стабильных и селективных катализаторов ККМ и УКМ [1,2]. Катализаторы синтезированы выпариванием водных растворов нитратов кобальта и самария с последующим прокаливанием остатка. Содержание кобальта в полученных оксидных системах, обозначенных x%Co/Sm_2O_3 , составляет x= 1, 2, 5, 10 и 23% мас.. Согласно данным рентгеновской дифрактометрии, синтезированные материалы содержали оксид и кобальтат самария. Образец 23%Co/Sm_2O_3, в котором количество кобальта соответствует его содержанию в перовските $SmCoO_3$, наряду с фазой перовскита также содержал Sm_2O_3 и Co_3O_4. Реакции ККМ и УКМ вели в обогреваемом электропечью кварцевом реакторе проточного типа с аксиально расположенным карманом для термопары.

В реакции ККМ были испытаны катализаторы 2%Co/Sm_2O_3 и 23%Co/Sm_2O_3, разогретые до 900 ^oC в потоке CH_4/O_2 = 2. На катализаторе 23%Co/Sm_2O_3 сразу наблюдался выход синтез-газа 95–96%, тогда как на катализаторе с 2%Co для достижения выхода CO и H_2 94%. потребовался нагрев в потоке реагентов в течение 6 ч. Предвосстановление 2%Co/Sm_2O_3 водородом не повлияло на результаты ККМ. При снижении температуры до 800 ^oC на 2%Co/Sm_2O_3 выход синтез-газа составил 60%, при 750 ^oC катализатор стал неактивен в ККМ, но при вновь 900 ^oC вновь показал высокий выход синтез-газа. На 23%Co/Sm_2O_3 при 800 ^oC на выход синтез-газа составил 80%, при 750 ^oC – 65%. В то же время отработанный катализатор 2%Co/Sm_2O_3 по данным термогравиметрии не подвергся зауглероживанию, а 23%Co/Sm_2O_3, содержал 23% мас. углерода.

УД-3-23

В реакции УКМ катализатор 2%Co/Sm_2O_3 нагретый до 900°C в потоке CH_4: CO2=1 показал выходы CO и H_2 90% лишь после пребывания в потоке реагентов в течение более 6 ч. Но при разогреве этого катализатора до 900°C в потоке азота высокой чистоты сразу после подачи смеси CH_4:CO_2 =1достигался выход CO:H_2 = 1:1, равный 96%, причём катализатор стабильно проработал 50 ч и не подвергся зауглероживанию. Аналогичные эксперименты были проведены с остальными синтезированными катализаторами. Выходы синтез-газа составили: 5%Co – 98%, 10%Co – 95%, 23%Co – 97%. И лишь катализатор 1%Co первоначально показал выход синтез-газа 34%, который лишь через 6 ч увеличился до 92-95%. При снижении температуры до 800 °C на всех катализаторах выход синтез-газа уменьшался до 80-85%, при 700 °C – до 40-45%, а при 600 °C реакция УКМ протекала в незначительной степени. Повторный нагрев до 900°C восстанавливал высокие выходы синтез-газа, сохранявшиеся на протяжении не менее 50 ч. В то же время, отработанные катализаторы в разной степени подверглись зауглероживанию (рис. 1). Видно, что увеличение количества кобальта ведёт к более интенсивному зауглероживанию, что может привести к закупорке реактора. Установлено, что все отработанные катализаторы содержат металлический кобальт, диспергированный в матрице Sm_2O_3.

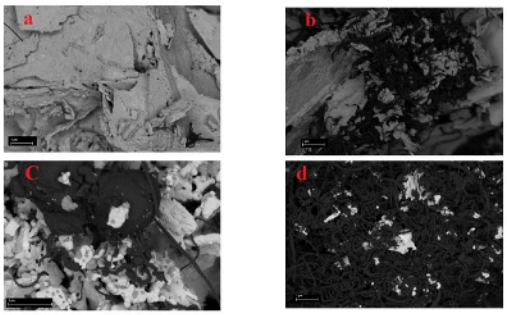


Рис. 1. Микрофотографии отработанных катализаторов: a-2%Co/Sm_2O_3, b- 5%Co/Sm_2O_3, c- 10%Co/Sm_2O_3, d- 23%Co/Sm_2O_3.

Полученные результаты показывают, что в ряду исследованных катализаторов более эффективным в ККМ и УКМ является катализатор 2%Co/Sm_2O_3. При проведении реакции УКМ предпочтительно нагревать его до 900°C в инертном газе с последующей подачей реагентов.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 23-13-00098 и Государственного задания ИНХС РАН.

Литература:

[1] Dedov A.G., Loktev A.S., et al. // Processes. 2023. V. 11. № 8. I 2296.
[2] Локтев А.С., Архипова В.А., Быков М.А., Садовников А.А., Дедов А.Г. // Нефтехимия. 2023. Т. 63. № 1. С. 88-99.

УД-3-24

Изучение реакции углекислотной конверсии метана в режиме химического циклирования с использованием никельсодержащих катализаторов на основе модифицированных оксидов церия-циркония

Федорова В.Е.[1], Смаль Е.А.[1], Валеев К.Р.[1], Хассан А.[2], Симонов М.Н.[1]
1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
2 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия
valeria@catalysis.ru

В настоящее время ввиду ограниченности невозобновляемых природных ресурсов ведется поиск вариантов получения синтез-газа и водорода. Реакция углекислотной конверсии метана (УКМ) может использоваться для получения этих продуктов с помощью утилизации парниковых газов – метана и CO_2. Однако протекание побочных процессов приводит к снижению выходов CO и водорода. Уменьшить влияние главной побочной реакции – обратной паровой конверсии CO – возможно при проведении УКМ в режиме химического циклирования [1]. При таком способе каждый реагент подается поочередно: на этапе восстановления происходит превращение метана с образованием H_2 и CO и катализатор переходит в восстановленное состояние, а на этапе окисления – газификация углеродистых отложений и реокисление носителя. Ввиду особенностей проведения химического циклирования необходимо использовать носитель с высокой подвижностью и реакционной способностью кислорода. Ранее нами была показана высокая активность и стабильность никельсодержащих катализаторов на основе модифицированных оксидов церия-циркония в УКМ [2,3].

Носители на основе оксида церия-циркония, модифицированные Ti, Ti+Nb и Pr, были приготовлены оригинальным методом синтеза с использованием сверхкритического изопропанола. Подробная методика синтеза описана ранее [2]. Катализаторы были получены пропиткой носителей по влагоемкости раствором $Ni(NO_3)_2$ с последующим прокаливанием при 700 °C. Полученные системы были охарактеризованы комплексом физико-химических методов исследования (РФА, H_2-ТПВ, ПЭМ). Процесс УКМ в режиме химического циклирования проводили в проточной установке при 700 °C и времени контакта 10 мс. Перед реакцией все катализаторы подвергали предобработке в смеси 10 об.%O_2/N_2 при 600 °C в течение 30 минут и восстановлению в смеси 5 об.%H_2/He при 600 °C в течение 1 часа. Каждый цикл состоял из 4 этапов: подача 15 об.% CH_4/He в течение 1 минуты, далее продувка He в течение 2 минут, после этого подавали смесь 15 об.% CO_2/He в течение 1 минуты и завершали продувкой He в течение 2 минут. Цикл повторяли 12 раз.

На этапе восстановления основной реакцией является окисление метана с образованием H_2 и CO, побочные процессы - разложение метана с образованием углерода или углеродсодержащих интермедиатов CH_x, а также окисление метана с получением воды и CO_2 по следующим реакциям:

$CH_4 + [O] \rightarrow 2H_2 + CO^R + [\ ]$

$CH_4 \rightarrow C + 2H_2$

$CH_4 \rightarrow CH_x + (4\text{-}x)/2\ H_2$

$CH_4 + 4[O] \rightarrow 2H_2O + CO_2^R + 4[\ ]$

На этапе окисления катализатора протекает реокисление носителя и газификация углеродистых отложений, образовавшихся на этапе восстановления:

$CO_2 + [\ ] \rightarrow CO^O + [O]$

$CO_2 + CH_x \rightarrow 2CO^O + X/2\ H_2$

$CO_2 + C \rightarrow 2CO^O$

На рисунке 1а представлена зависимость конверсии метана от номера цикла и состава носителя. Показано, что конверсия уменьшается и с увеличением номера цикла достигает стационарных значений. Для Pr-содержащего катализатора наблюдается самая высокая конверсия, что коррелирует с высокой активностью в традиционном процессе УКМ [2,3]. Косвенно подтверждено, что механизм действия катализаторов на основе оксидов с высокой реакционной способностью решеточного кислорода относится к окислительно-восстановительному типу. Сравнение H_2/CO в УКМ в стационарном режиме и в режиме химического циклирования показано на рисунке 1б. Проведение реакции в режиме химического циклирования позволяет получать синтез-газ с увеличенным соотношением H_2/CO (где $CO=CO^R+CO^O$) до **1**.

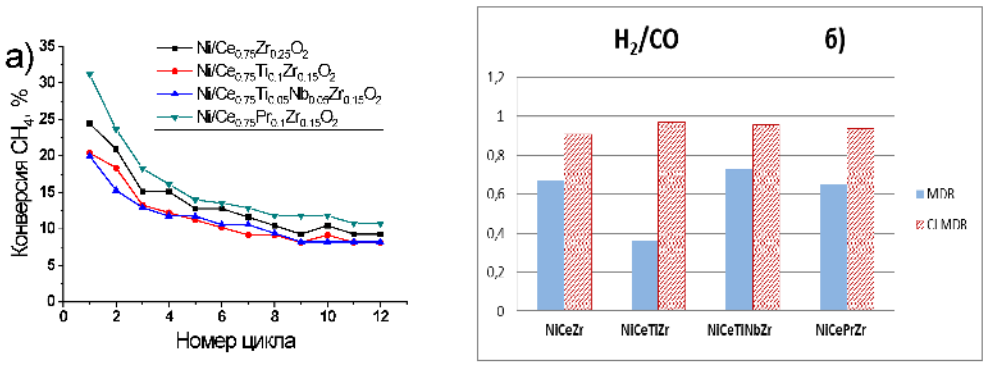


Рис. 1. Зависимость конверсии метана от номера цикла. T=700 °C, τ=10 мс (а). Соотношение H_2/CO при стационарном режиме и химическом циклировании (последний цикл) T=700 °C, τ=10 мс (б)

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0033).

Литература:

[1] Löfberg A., Guerrero-Caballero J., Kane T., Rubbens A., Jalowiecki-Duhame L. // Appl. Catal. B: Environ. 2017. V.212. P. 159-174.

[2] Simonov M., Bespalko Y., Smal E., Valeev K., Fedorova V., Krieger T., V. Sadykov V. // Nanomaterials. 2020. V.10. № 1281.

[3] Arapova M., Smal E., Bespalko Y., Valeev K., Fedorova V., Hassan A., Bulavchenko O., Sadykov V., Simonov M. // Energies. 2023. V.16, № 4729.

УД-3-25

О разработке технологии и производства катализаторов синтез – газа и аммиака в Узбекистане

Дадаходжаев А.Т., Турабджанов С.М.
ТДТУ им. И. Каримова, Ташкент, Узбекистан
LXNS1946@mail.ru

Основной продукцией химической промышленности Республики Узбекистан являются азотные и фосфорные минеральные удобрения. Три крупных предприятия ОАО «Навоиазот», ОАО «Максам – Чирчик», ОАО «Ферганаазот» ежегодно производят более 2 млн. т. азотных удобрений. Основой всех производимых азотных удобрений и азотной части фосфорных удобрений служит аммиак.

В результате многолетних работ, выполненных на ОАО «Максам-Чирчик» разработаны технологии 5 видов катализаторов для производства аммиака. Разработана технология производства катализатора для обезвреживания выхлопных нитрозных газов производства азотной кислоты и утилизации отработанных катализаторов.

1. Катализатор среднетемпературной конверсии оксида углерода (II).

Сущность разработанной технологии заключается в осаждении гидрооксида железа и основного карбоната меди из растворов азотнокислого железа раствором кальцинированной соды. Катализатор не содержит серу и не подлежит обессериванию в промышленном агрегате. При соотношении пар:газ = 0,7÷0,8 и температуре 360 ^{0} С обеспечивает снижение концентрации оксида углерода (II) с 20 – 23 % до (1,2÷2,6) %.

Производится на ОАО «Максам-Чирчик» катализатор под маркой ОХК - 02 в виде экструдатов и таблеток, разработана вся технологическая документация. Успешно эксплуатируются в агрегатах конверсии метана аммиачного производства ОАО «Максам-Чирчик» и ОАО «Навоиазот».

2. Поглотитель сернистых соединений.

Поглотитель производят смешением высокодисперсного оксида цинка, полученного из отработанного цинкосодержащего поглотителя с оксидом магния и карбамидом. Сероёмкость поглотителя не менее 22%, форма – экструдаты с диаметром (5 ±1) мм.

Поглотитель производится под маркой ЧПС-03.

Успешно эксплуатируются в аппаратах сероочистки аммиачного производства и в агрегате АМ – 76 АО «Максам-Чирчик».

3. Восстановленный вне колонны синтеза катализатор синтеза аммиака.

Сущность разработанного способа производства катализатора заключается в восстановлении окислов железа вне колонны синтеза аммиака азото – водородной смесью вместо дорогого электролизного водорода.

Катализатор производится под маркой СА – СВ.

УД-3-25

Катализатор заменяет импортные восстановленные катализаторы марок Амомакс 10RS (Китай) и KMIR (Дания).

Успешно используется в колоннах синтеза аммиака аммиачного производства АО «Максам– Чирчик» и АО «Навоиазот».

4. Катализатор первичного риформинга природного газа.

Катализатор состоит из оксидов никеля, алюминия, кальция и выпускается в виде цилиндров с одним центральным отверстием и шестью наружными канавками. Прочный носитель готовится из глинозёма и азотнокислого кальция. Механическая прочность 18,0 МПа.

Произведена опытно – промышленная партия под маркой ЧКР-3-06 и успешно эксплуатирован в агрегате синтеза аммиака АО «Максам – Чирчик».

Разработана технология производства высокопрочного носителя с прочностью 24,0 МПа.

5. Алюмо – никель – молибденовый катализатор гидрирования сернистых соединений.

Способ отличается от известных тем, что вместо дорогостоящего кобальта используется никель, в качестве носителя используется обогащенная бентонитовая глина.

Опытно – промышленная партия алюмо – никель – молибденового катализатора прошла успешное испытание в отделение сероочистки аммиачного производства.

6. Катализатор (АМЦК) обезвреживания выхлопных газов производства азотной кислоты АК-72 М.

Выпущена опытная партия, выполнен проект опытной установки и смонтирована установка в цехе азотной кислоты АО «Максам – Чирчик».

Опытный реактор работал параллельно с промышленным реактором. При идентичных условиях разработанный катализатор обеспечивал очистку от оксидов азота до остаточного содержания в выхлопном газе 0,0013 % при норме не более 0,005 %. Катализатор рекомендован к опытно – промышленному производству.

УД-3-26

Катализаторы на основе элементоалюмосиликатов для облагораживания нефтяных фракций

Восмериков А.В.[1], Терентьев А.И.[2], Барбашин Я.Е.[1], Хлытин А.Л.[2], Восмерикова Л.Н.[1]
1 – Институт химии нефти СО РАН, Томск, Россия
2 – ПАО «Новосибирский завод химических концентратов», Новосибирск, Россия
pika@ipc.tsc.ru

В настоящее время все острее встает вопрос улучшения качества моторных топлив. Современные требования к ним настолько жестки и существенны, что вынуждают, прежде всего, производителей пересмотреть компонентный состав топлив, получаемых традиционными способами. Отказ от применения тетраэтилсвинца в бензинах повлиял на их углеводородный состав: увеличилось содержание ароматических и олефиновых углеводородов, продукты сгорания которых повышают токсичность выхлопных газов автомобилей. В связи с этим вводится нормирование содержания бензола в бензинах, ограничивается содержание ароматических и олефиновых углеводородов, серы. Поэтапно вводятся в действие и строгие ограничения на эксплуатационные характеристики дизельного топлива – по содержанию серы и температуре начала фильтрации, реактивного топлива – по температуре начала кристаллизации.

По официальным данным в России при добыче нефти и газового конденсата ежегодно сжигается порядка 20 млрд м^3 попутного нефтяного газа (ПНГ), а по оценкам западных экспертов около 50 млрд м^3. Подобное расточительство наносит огромный ущерб экономике России и окружающей среде. Поэтому для более эффективного использования природных ресурсов и снижения техногенного воздействия на окружающую среду Правительство России строго ограничило допустимое количество сжигаемого на промысловых факелах ПНГ. Вводимое ограничение (не более 5,0 % об.) поставило перед нефтедобывающими компаниями непростую задачу, так как организация переработки ПНГ непосредственно на нефтепромыслах требует вложения достаточно большого количества материальных средств, а транспортировка попутного газа по магистральному газопроводу невозможна, вследствие образования газожидкостной смеси и выпадения конденсата. Предварительное компримирование и последующее выделение газового бензина и пропан-бутановой фракции (ПБФ) из попутного нефтяного газа позволяет, во-первых, транспортировать по газопроводу оставшийся сухой газ, а, во-вторых, из ПБФ путём химического преобразования с использованием каталитическим систем – получать ценное для нефтехимической промышленности сырьё – ароматические углеводороды.

Для развития направления получения эффективных отечественных катализаторов на основе высококремнезёмных цеолитов сотрудники Института химии нефти СО РАН и ПАО «НЗХК» совместно проводят исследования по разработке способов синтеза нового класса цеолитов – элементоалюмосиликатов цеолитной структуры MFI (ZSM-5).

УД-3-26

Синтезированные элементоалюмосиликаты и приготовленные на их основе катализаторы испытываются в процессах каталитического облагораживания и гидрооблагораживания прямогонных бензиновых фракций, полученных из углеводородного сырья различного происхождения, в процессах каталитической депарафинизации прямогонных керосиновых и дизельных фракций нефтей и газовых конденсатов, конверсии пропан-бутановой фракции в ароматические углеводороды.

Для получения из прямогонных бензиновых фракций высокооктановых бензинов, соответствующих требованиям современных стандартов, разработаны катализаторы серии КН («Катализаторы нефтепереработки» – КН-2, КН-4). Проведенные испытания показывают, что они характеризуются высокой активностью в процессе облагораживания прямогонных бензинов, полученных из легкого нефтяного сырья. Высокооктановые бензины, соответствующие требованиям технического регламента для бензинов 3-5 классов, образуются при атмосферном давлении, температуре не выше 390 °С и объемной скорости подачи сырья 1-2 $ч^{-1}$. Варьирование условиями проведения каталитического процесса позволяет получать бензины с различным выходом, содержанием ароматических углеводородов (бензола) и октановым числом.

При освоении природных запасов Западной и Восточной Сибири ощущается острый дефицит качественного арктического дизельного топлива, т.к. на отечественных нефтеперерабатывающих заводах его выпуск ограничен. Все это приводит к производству топлив с повышенным содержанием нормальных парафинов, характеризующихся высокой температурой кристаллизации. Наиболее перспективным на сегодняшний день является процесс каталитического гидропревращения (гидроизомеризации) нормальных парафинов дизельной фракции нефти. В настоящее время разрабатываются катализаторы для безводородного процесса изомеризации парафинов среднедистиллятных фракций. Результаты испытаний катализаторов КН-1 и КН-7 показывают, что конечными продуктами превращения дизельной и керосиновой фракций в их присутствии являются топлива, удовлетворяющие требованиям, предъявляемым к арктическому дизельному и реактивному топливам.

Для решения проблемы рационального использования ПНГ проводятся исследования по разработке катализаторов для процесса их преобразования в жидкие углеводороды. Результаты испытаний опытного образца КН-17 показывают, что при однократном проходе ПБФ через слой катализатора при температуре 600 °С, объемной скорости 200 $ч^{-1}$ и атмосферном давлении селективность образования ароматических углеводородов достигает 50 % при степени конверсии исходного сырья 99 %.

Таким образом, полученные результаты по испытанию катализаторов на основе элементоалюмосиликатов серии КН свидетельствуют о перспективности их применения в процессах облагораживания различных нефтяных фракций.

УД-3-27

Применение промышленных гидроксидов алюминия для получения катализаторов кислотного типа

Борецкая А.В., Ламберов А.А.
Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия
ger-avg91@mail.ru

Известно, что преобладающее большинство катализаторов нефтехимии и нефтепереработки состоит из оксидов алюминия, которые получают дегидратацией гидроксидов алюминия (ГОА). Поэтому на этапах разработки катализаторов целесообразно начинать исследования с исходных гидроксидов алюминия. К основным свойствам последних относятся фазовый и элементный составы. Текстурные характеристики более вариабельны и могут быть изменены в процессе получения оксидов алюминия, в то время как избавление от примесей более затруднительно и энергоемко. Наиболее высокие требования к исходным гидроксидам алюминия, как правило, предъявляются для катализаторов нефтехимии (дегидрирования пропана, скелетной изомеризации, дегидратации ароматических спиртов, окисления этиленов и др.), а также риформинга. На сегодняшний день для получения катализаторов риформинга, производители используют высокочистый гидроксид импортного происхождения, получаемый по алкоголятной технологии.

Целью данной работы являлось исследование свойств отечественных промышленных ГОА и каталитических показателей оксидов алюминия на их основе в реакциях кислотного типа (скелетной изомеризации, дегидратации ароматического спирта). Было показано, что в основном ГОА характеризуются бемитной структурой, являются фазовонеоднородными (с примесями байерита и/или рентгеноаморфной фазы) и содержат примеси железа от 100-1000 ppm, натрия 100-300 ppm, кальция 5-300 ppm. Почти во всех образцах идентифицируется большое количество кремния (от 0,1-1,0 мас. %), в некоторых образцах присутствуют сера (до 1,0 мас. %) и хлор (0,18 мас. %). Примеси металлов, вероятно, обусловлены природой исходного алюмосодержащего сырья (гиббситом) и химическим составом промывных вод, а наличие неметаллов – способом обработки сырья. Удельная площадь поверхности, S, и объем пор, V, образцов ГОА структуры бемита составляют ~ 200 $м^2/г$ и ~0,37 $см^3/г$, соответственно. В то время как для образцов псевдобемитной морфологии диапазон значений текстурных характеристик шире (S от 276 до 383 $м^2/г$ и V от 0,43 до 0,52 $см^3/г$).

В катализаторах кислотного типа активными центрами являются кислотные центры на поверхности оксида алюминия. Поэтому для оценки каталитической активности идентичным образом были приготовлены оксиды алюминия на основе исследованных ГОА. Было установлено, что фазовый состав и наличие примесей в исходных гидроксидах алюминия существенно влияют на каталитическую активность образцов. Наиболее активным является катализатор, предшественником которого служит

псевдобемит с минимальным содержанием примесей. Присутствие кальция и кремния кратно снижает активность образцов. Можно предположить, что наличие серы в образцах также подавляет степень превращения углеводородов, а хлора – ухудшает селективность по целевому продукту. Значительного влияния текстурных характеристик на каталитические показатели образцов оксида алюминия в данной работе выявлено не было.

Благодарности: Работа выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета («Приоритет-2030»).

УД-3-28

Усовершенствованная инновационная технология БИЦИКЛАР

Ечевский Г.В.
Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
egv@academ.org

Разработанная в Институте катализа технология Бициклар (совместная конверсия углеводородов C_3-C_4 с метаном) позволяет:

- использовать неподвижный слой специально разработанного катализатора
- увеличить выход ароматических углеводородов до 90 % мас. в расчете на жирные компоненты сырья за счет подавления реакции метанирования. В отдельных случаях метан вовлекается в реакцию
- значительно снизить капитальные и эксплуатационные затраты на процесс

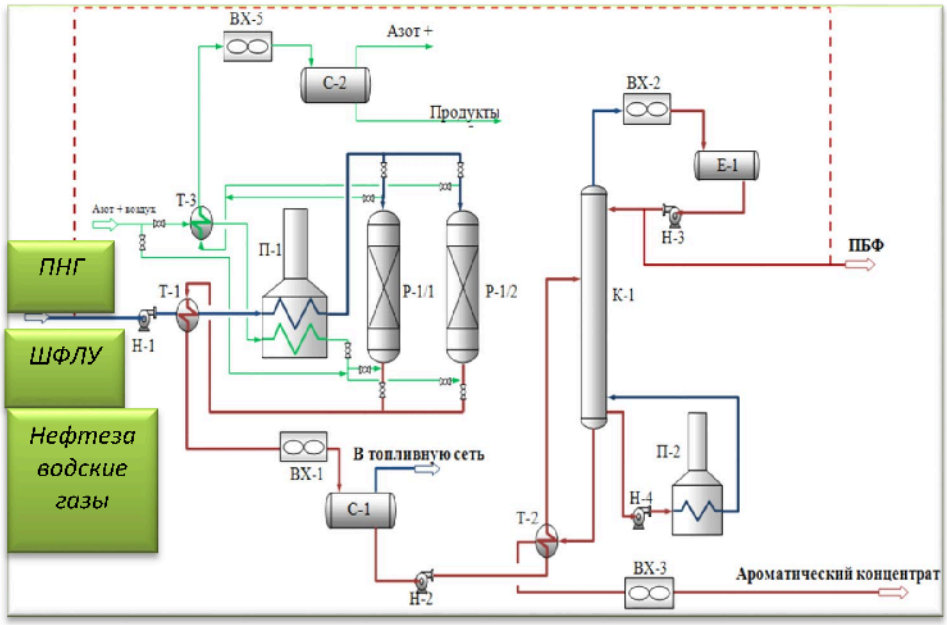


Рис. 1. Технология Бициклар (не имеет аналогов в мире)

- Сырьем могут служить СУГ, ПБФ, ШФЛУ, ПНГ, отходящие газы процессов нефтепереработки
- Катализатор не содержит благородных металлов и регенерируется обычной окислительной регенерацией
- Процесс ароматизации проводится в режиме с подъемом температуры в интервале 490 - 530 °С
- Давление процесса – 0,3 - 1 Мпа
- Прогнозируемая производительность до 8,5 тонн БТК-фракции на тонну катализатора в сутки

Производство катализатора ИК-17М было внедрено в промышленном масштабе на производственных площадях ПАО «НЗХК» технологическая линия производительностью 120 тонн/год. В настоящее время производство катализатора перенесено на

производственную площадку ООО «СкатЗ» (г. Салават). Производительность новой линии производства катализатора может варьироваться до 1000 тонн в год. В соответствии с СТО катализатор имеет название **GP-CAT IK-17M**

В усовершенствованной технологии БИЦИКЛАР полученный ароматический концентрат можно разделять в блоке фракционирования на индивидуальные ароматические углеводороды, хотя он и сам является высоколиквидным продуктом. Выделенную низко ликвидную водородсодержащую ПБФ, далее направляют в блок каталитического деструктивного гидрирования для получения метана и уменьшения содержания в нем водорода, присутствие которого в сырье в количестве более 0,25% снижает выход ароматических углеводородов из фракции углеводородов C_3-C_4. При этом в блок каталитического деструктивного гидрирования можно дополнительно подавать широкую фракцию лёгких углеводородов, представляющую собой фракцию углеводородов C_3-C_4. Далее часть полученного практически чистого метана направляют на рецикл, а излишнее количество использовать в качестве топливного газа или для получения электричества

Катализатором процесса деструктивного гидрирования служит НИАП-07-05. При температуре восстановления металлического компонента катализатора 300^oC, весовой скорости подачи водородсодержащей ПБФ 5 $ч^{-1}$ и скорости подачи водорода 300 $ч^{-1}$ реакция деструктивного гидрирования протекает до конца, т.е. в продуктах наблюдаются только метан и остаточный водород в количестве менее 0,25 %. Реакция полностью протекает в узком лобовом слое катализаторе, и может проводиться в режиме со ступенчатым подъемом температуры до 400 ^oC. Совмещенная технология прошла стадию пилотных испытаний.

Таким образом, при использовании в технологии БИЦИКЛАР дополнительного блока каталитического деструктивного гидрирования, можно значительно увеличить экономическую эффективность предлагаемой технологии.

В настоящее время в Салавате ведется строительство промышленной установки переработки в ароматические углеводороды бутан-бутиленовой фракции, отходящей с установки крекинга FCC ООО «Газпром нефтехим Салават» по технологии БИЦИКЛАР с использованием дополнительного блока каталитического деструктивного гидрирования.

УД-3-29

Влияние содержания цеолита Y и его кислотности на каталитические характеристики катализаторов первой стадии гидрокрекинга

Дик П.П., Голубев И.С., Климов О.В., Казаков М.О., Носков А.С.
Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
dik@catalysis.ru

Разработка и совершенствование катализаторов гидрокрекинга отвечают современным вызовам, стоящим перед российской нефтеперерабатывающей промышленностью – ресурсосбережением и импортозамещением. За счет высокого качества наиболее ценными продуктами гидрокрекинга являются дизельное топливо (ДТ) и керосин. Ключевая стадия гидрокрекинга протекает на Бренстедовских кислотных центрах, источником которых в катализаторах, как правило, является цеолит Y. Известно, что увеличение содержания цеолита Y в катализаторе, либо увеличение его кислотности приводит к росту активности и снижению селективности катализатора к ДТ. Однако работы по совместному влиянию содержания цеолита и его кислотности слабо представлены в научной литературе. Целью данной работы является выявление зависимости активности и селективности катализаторов гидрокрекинга от содержания цеолита и его кислотности.

Для приготовления катализаторов были использованы два высокомодульных цеолита Y с различным соотношением SiO_2/Al_2O_3. Содержание кислотных центров по данным ТПД аммиака и ИК спектроскопии адсорбированного пиридина в цеолите Y1 в 1.5-1.8 раз выше, чем в цеолите Y2. Было приготовлено две серии носителей с массовым содержанием цеолитов: 0, 5, 10, 15, 20 и 30 мас. %.

Таблица 1. Кислотные характеристики цеолитов.

Цеолит	Кислотность по ТПД-NH_3, мкмоль/г		Бренстедовские кислотные центры по ИК спектроскопии адсорб. пиридина, мкмоль/г	
	Общая	Сильная	Температура десорбции, °C	
			150	350
Y1	644	367	233	155
Y2	358	209	148	101
Соотношение Y1/Y2	1.8	1.8	1.6	1.5

Катализаторы тестировали в гидрокрекинге гидроочищенного вакуумного газойля с добавкой диметилдисульфида и трибутиламина, разлагающихся, соответственно на H_2S и NH_3, для имитации первой стадии гидрокрекинга. Условия тестирования: P=150 бар, объемная скорость подачи сырья = 1,5 $ч^{-1}$, объемное соотношение H_2/сырье 1000 нл/л. T = 375-450°C. Катализаторы гидрокрекинга первой стадии используют либо на первой стадии двухстадийного процесса, либо в одностадийном однопроходном гидрокрекинге. В первом случае конверсия обычно составляет около 50%, во втором

случае около 80%, поэтому результаты каталитических испытаний привели для этих конверсий (рис. 1). Увеличение содержания цеолита в носителе приводит к увеличению активности и уменьшению селективности к ДТ. При одинаковых содержаниях цеолита активность катализатора на основе цеолита с большей кислотностью (Y1) выше, а селективность к ДТ ниже, чем катализатора на основе цеолита с меньшей кислотностью (Y2)

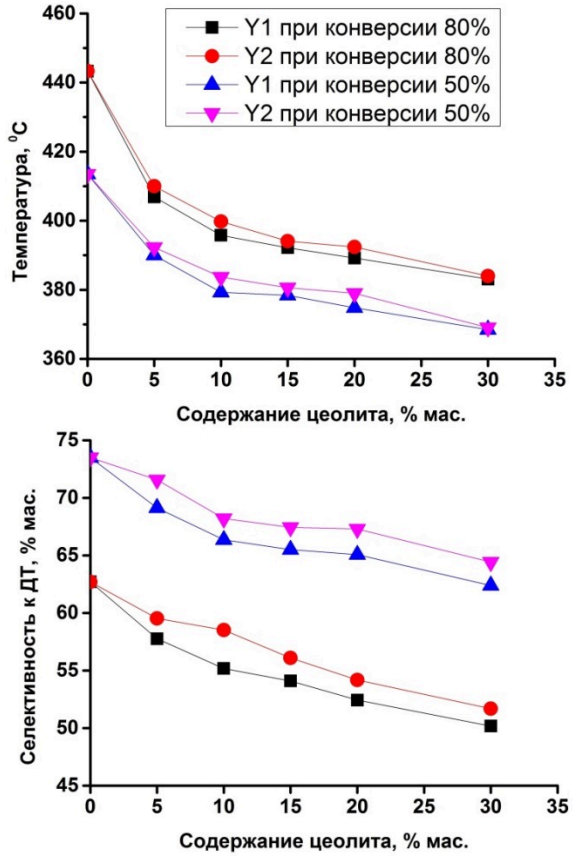


Рис. 1. Зависимость активности и селективности катализаторов при конверсии 50 и 80% от содержания цеолита Y в катализаторе

За счет варьирования содержания цеолита Y в носителе можно управлять в широких пределах активностью и селективностью катализаторов к ДТ. Например, из цеолитов с разной кислотностью можно получить катализаторы гидрокрекинга с одинаковой активностью либо с одинаковой селективностью к ДТ. Было показано, что катализаторы на основе цеолита с меньшей кислотностью (Y2) при одинаковой активности с катализаторами на основе Y1 имеют селективность к ДТ на 1-2% выше. Если же зафиксировать селективность катализатора к ДТ, то катализаторы на основе цеолита с меньшей кислотностью (Y2) имеют активность на 4-8°C выше, чем катализаторы на основе Y1.

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

УД-3-30

Крекинг тяжелых нефтей в присутствии аморфных алюмосиликатов модифицированных NiCrWC

Свириденко Н.Н., Уразов Х.Х., Акимов А.С., Свириденко Ю.А., Певнева Г.С., Восмериков А.В.

Институт химии нефти СО РАН, Томск, Россия

nikita26sviridenko@gmail.com

В нефтеперерабатывающей промышленности превращение нефтяного сырья в легкое топливо реализуется при использовании таких технологий как термический крекинг, каталитический крекинг и гидрокаталитический крекинг [1]. Одна из важнейших проблем, связанная с переработкой тяжелого углеводородного сырья (тяжелых нефтей, природных битумов, вакуумных дистиллятов и остаточных фракций), обусловлена высоким содержанием в нем смолисто-асфальтеновых веществ, гетероатомных соединений и металлсодержащих компонентов [2].

На сегодняшний день самыми перспективными процессами нефтепереработки являются каталитические процессы. В этих процессах наиболее широко применяются катализаторы на основе Y цеолитов [3]. Однако размер высокомолекулярных углеводородов, а также смол и асфальтенов больше критического диаметра цеолитных пор, что препятствует проникновению объемных молекул этих соединений в поры, затрудняет массоперенос в/из цеолитных пор и приводит к протеканию вторичного крекинга в каналах цеолита, вследствие чего образуются продукты уплотнения, которые «закрывают» каталитически активные центры цеолита. Следовательно, для переработки сырья, в составе которого содержится большое количество смолисто-асфальтеновых компонентов, необходимо использовать катализаторы с умеренной кислотностью, чтобы обеспечить достаточную активность наряду с низкой скоростью дезактивации. Такими свойствами обладают аморфные алюмосиликаты.

Цель данной работы заключалась в исследовании влияния аморфного алюмосиликата, модифицированного порошком NiCrWC, на превращения компонентов тяжелой нефти в процессе крекинга.

В качестве объекта исследования взята нефть Кармальского (КН) месторождения. Данная нефть является высокосернистой (3,7 %), с высоким содержанием высокомолекулярных соединений (более 30 % мас.). По данным фракционного состава стоит отметить низкое содержания фракций, выкипающих до 360 ºС – 41,3 % мас.

В качестве каталитической добавки использовали аморфный алюмосиликат характеристики, которого представлены в работе [4], а в качестве модификатора использовался порошок карбида вольфрама и нихром. Количество модификатора варьировали от 0,5 до 2,0 % мас. Каталитический крекинг нефтей проводился в автоклавах объемом 12 см^3 при температуре 450 ºС и продолжительности 100 минут в среде аргона.

Полученные результаты (таблица 1) показали, что жидкие продукты крекинга нефти с Al-Si содержат на 23,8 % мас. больше фракций, выкипающих до 360 °С, по сравнению с исходным сырьем. При крекинге нефти с каталитической системой 0,75NiCrWC/Al-Si реакции деструкции ускоряются, на что косвенно указывает увеличение выхода газообразных продуктов (7,8 % мас.) и светлых фракций (72,5 % мас.). При этом выход дистиллятных фракций на 31,2 % больше, чем в исходном сырье и на 7,4 %, чем при использовании Al-Si.

Дальнейшее увеличение количества модификатора приводит к снижению коксообразования, деструкции смол и асфальтенов и выхода светлых фракций. При этом стоит отметить, что с увеличением количества модификатора снижается выход бензиновых фракций и увеличивается дизельных.

Таблица 1. Состав продуктов каталитического крекинга тяжелой нефти Кармальского месторождения

Показатель	Исходная нефть	Эксперимент					
		No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6
Количество NiCrWC на Al-Si		0,0	0,5	0,75	1,0	1,5	2,0
Газ, % мас.		4,1	1,1	7,8	3,6	7,6	5,0
Кокс, % мас.		0,9	0,5	3,2	2,5	2,6	1,3
Содержание, % мас.							
Сера	3,65	2,59	3,21	2,86	2,93	2,93	3,04
Масла	70,3	78,2	81,3	79,3	81,0	77,5	77,1
Смолы	24,5	12,8	12,8	7,0	10,0	9,5	12,5
Асфальтены	5,2	4,0	4,3	2,7	2,9	2,8	4,1
Фракционный состав, % мас.							
нк-200 °С	6,7	15,5	19,8	26,6	20,0	19,8	16,3
200-360 °С	34,6	49,6	43,2	45,9	47,2	49,7	52,6
> 360 °С	58,7	29,9	35,4	16,5	26,7	20,3	24,8

Изучен процесс каталитического крекинга тяжелой нефти в присутствии Al-Si и Al-Si, модифицированного NiCrWC. Установлено, что Al-Si и NiCrWC/Al-Si способствуют деструкции ароматических углеводородов, смол и асфальтенов и образованию насыщенных углеводородов, о чем свидетельствует дополнительный выход светлых фракций (нк-360 °С). Причем наличие модификатора NiCrWC интенсифицирует эти реакции.

Благодарности: Работа выполнена в рамках госзадания (№ проекта FWRN-2021-0005).

Литература:

[1] A. Shah, R. Fishwick, J. Wood, G. Leeke, S. Rigby, M. Greaves // Energy Environ. Sci. 3 (2010)
[2] L.C. Castaneda, J.A.D. Munoz, J. Ancheyta // Catal. Today. 2014. Vol. 220–222. P. 248–273
[3] Z. Zhao, W. Qiao, G. Wang, Z. Li, L. Cheng // J. Mol. Catal. A Chem. 2006. Vol. 250. P. 50–56
[4] N.N. Sviridenko, A.V. Vosmerikov, M.R. Agliullin, B.I. Kutepov // Petroleum Chemistry. 2020. Vol. 60. №3. P. 384–391

УД-3-31

Исследование динамики дезактивации соединениями азота цеолитсодержащих катализаторов изодепарафинизации без благородных металлов

Гусева А.И.[1], Пимерзин А.А.[1], Глотов А.П.[2], Вишневская А.Л.[1]
1 – Газпром нефть
2 – НП "Технопарк Губкинского университета"
guseva.ai@gazprom-neft.ru

Процесс изодепарафинизации является основным способом получения дизельных топлив для холодных климатических условий. Суть процесса заключается в изомеризации длинноцепочечных линейных алканов на бифункциональных катализаторах с получением разветвленных изомеров, обладающих лучшими низкотемпературными свойствами по сравнению с н-алканами. Основными компонентами таких катализаторов являются высококремнистые мезопористые цеолиты, отличительной особенностью которых является низкая устойчивость к азотсодержащим соединениям сырья [1]. Исследования по оценке степени дезактивации катализаторов в присутствии соединений азота проводились научными группами как на модельных парафинах, так и на реальных нефтяных фракциях [2, 3].

В представленной работе исследовано влияние азотсодержащих соединений различного типа на показатели процесса изодепарафинизации дизельного топлива в присутствии NiMo-катализатора собственной разработки в сравнении с промышленным аналогом. Для оценки динамики отравления катализаторов проведены два блока исследований – с использованием в качестве сырья гидроочищенной дизельной фракции с добавлением моноэтаноламина (МЭА) и хинолина, моделирующих соответственно аммиак (при разложении МЭА) и основный азот. Концентрацию азота в сырье варьировали в диапазоне до 160 мг/кг из МЭА и до 40 мг/кг из хинолина, увеличивая ступенчато и разделяя эксперименты переработкой гидроочищенного сырья. Испытания проводили при одинаковых условиях без температурной компенсации при повышении содержания азотсодержащих соединений с целью получения информации о динамике отравления образцов вплоть до полной потери активности.

Результаты показали, что динамика дезактивации разработанного катализатора сопоставима промышленным аналогом при подаче азота до 80 мг/кг в составе аммиака (из МЭА), при этом при более высоких концентрациях (80-160 мг/кг) его степень дезактивации ниже, чем для аналога. При подаче 160 мг/кг депрессия ПТФ для обоих катализаторов не превышает 5 °С.

Дезактивация основным азотом ожидаемо происходит быстрее; после снятия воздействия активность восстанавливается, но медленно, депрессия ПТФ не превышает 5 °С уже при значении 40 мг/кг. Тенденция отравления для рассматриваемых образцов

сохраняется – активность катализаторов снижается до сопоставимых значений, при этом разработанный катализатор по сравнению с промышленным аналогом дезактивируется более плавно.

Результаты проведенных сравнительных испытаний подтверждают эффективность разработанной композиции катализатора при стабильном получении дизельного топлива с улучшенными низкотемпературными характеристиками в присутствии основного азота и аммиака и возможность его применения как при работе на гидроочищенном дизельном топливе, так и в режиме совмещенного процесса гидроочистки-депарафинизации, не предполагающем технологической возможности отделения сероводорода и аммиака между стадиями.

Итогом работы являются сформулированные научные подходы к определению устойчивости катализаторов изодепарафинизации к каталитическим ядам (N) и рекомендации по вариантам технологического оформления процесса производства дизельного топлива для холодных климатических условий в зависимости от качества перерабатываемого сырья.

Литература:

[1] Akhmedov V., Al-Khowaiter S. // Catalysis Reviews – Science and Engineering. 2007. Vol. 49. № 1. P. 33-139.

[2] Pimerzin A., Savinov A., Vutolkina A., Makova A., Glotov A., Vinokurov V., Pimerzin A. // Catalysts. 2020. 10. 594. P. 1-16.

[3] Bogomolova T.S., Smirnova M.Yu., Klimov O.V., Noskov A.S. // Catalysis in Oil Refining Industry. 2023. Vol. 15. № 2. P. 182-189.

УД-3-32

Исследование влияния добавки силикагеля на свойства CoMo-катализаторов гидроочистки бензина каталитического крекинга

Ватутина Ю.В., Надеина К.А., Саломатина А.А., Мухачёва П.П., Данилова И.Г., Дик П.П., Ларина Т.В., Авдеенко Е.А., Климов О.В., Носков А.С.
Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
y.vatutina@catalysis.ru

Основным продуктом компаундированного товарного бензина является бензин каталитического крекинга (БКК). Для получения пригодного БКК, который можно напрямую добавлять в товарный бензин, необходимо уменьшить в нём содержание ароматических соединений, непредельных углеводородов и долю серосодержащих соединений до регламентируемых величин. Для этих целей проводят гидроочистку с использованием нанесённых CoMo-катализаторов [1]. В данной работе выполнено совершенствование каталитических свойств CoMo-катализаторов гидроочистки БКК путём добавления широкопористого силикагеля.

Для приготовления образцов использовали широкопористый силикагель ($S_{уд}$=448 м^2/г, $V_{пор}$=1,08 см^3/г, $D_{ср}$=9,7 нм). Содержание силикагеля в носителях варьировали от 1 до 70% мас. Образцы готовили методом экструзии пластичной пасты, содержащей псевдобемит, силикагель и пластифицирующий агент. На основе носителей с использованием метода пропитки по влагоёмкости готовили CoMo-катализаторы с содержанием кобальта и молибдена 2,2 и 6,0% мас, которые далее обозначены KS-y, где y-содержание силикагеля в % мас. Катализаторы тестировали в проточном реакторе неподвижного слоя с использованием модельной смеси, содержащей тиофен (250 ppm серы), толуол (40% мас.), гексен-1 (20% мас.) и циклогексан (40% мас.), в условиях гидроочистки бензина каталитического крекинга (T_1 = 200 °C, T_2 = 220 °C, T_3 = 240 °C, P = 2,5 МПа, ОСПС = 10.0 ч$^{-1}$, H_2/модельная смесь– 200 Нм^3 H_2/ м^3 модельного сырья).

При добавлении силикагеля более 30% мас. было отмечено значительное увеличение удельной площади поверхности ($S_{уд}$) и объёма пор ($V_{пор}$) носителей (Таблица 1). При добавлении 70 % мас. получено двухкратное увеличение $S_{уд}$ в сравнении с образцом без добавления силикагеля. Отмеченные тенденции для носителей также сохраняются и для катализаторов на их основе.

Таблица 1 – Характеристики носителей и катализаторов

Доля силикагеля % мас.	Результаты азотной порометрии						Результаты ПЭМВР	
	$S_{уд}$, м^2/г		$V_{пор}$, см^3/г		$D_{ср}$, нм		Средняя длина частиц активного компонента, нм	Среднее количество слоёв в пакете
	Нос.	Кат.	Нос.	Кат.	Нос.	Кат.		
0	223	204	0,48	0,41	8,5	8,1	2,1	1,7
1	247	228	0,47	0,42	7,6	7,4	1,7	1,9
5	232	221	0,50	0,44	8,6	7,9	2,7	2,1
10	245	233	0,53	0,47	8,7	8,1	2,5	2,1
30	317	285	0,63	0,54	7,9	7,6	2,6	2,6
50	394	330	0,79	0,66	8,0	8,0	2,4	2,2
70	432	341	0,90	0,76	8,3	8,9	2,7	2,4

По результатам ИК-пиридина показано, что добавление силикагеля приводит к уменьшению интенсивности полос, относящихся к кислотным центрам Льюиса (ЛКЦ) оксида алюминия (Рис. 1 - слева). В образцах не обнаружены полосы, относящиеся к кислотным центрам Бренстеда – 1545 $см^{-1}$ и 1637 $см^{-1}$ (Рис. 1 - слева). Снижение ЛКЦ в носителе после нанесения активных металлов привело к уменьшению доли алюмината кобальта и снижению взаимодействия между соединениями активных металлов и носителем.

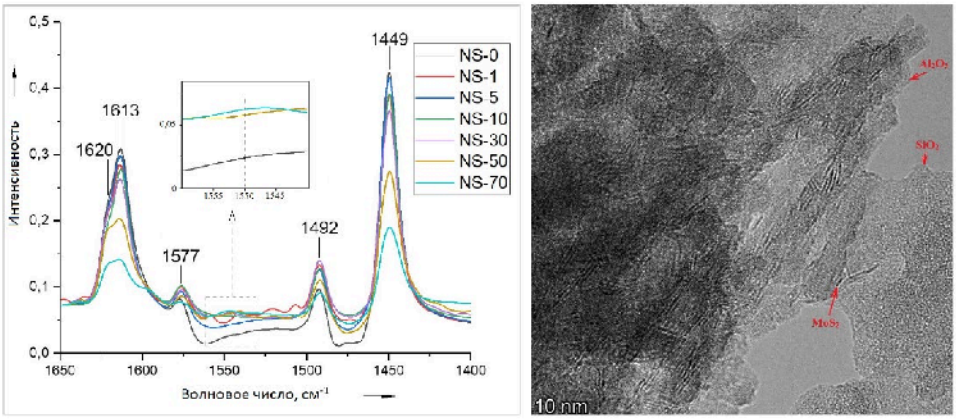


Рис. 1. ИК-спектр пиридина для носителей после вакуумирования при 423 К (слева); ПЭМВР снимок для сульфидированного катализатора KS-70

Для оценки активности катализаторов в реакциях гидрообессеривания (ГДС) тиофена проводили расчет константы ГДС ($K_{гдс}$) с использованием остаточного содержания серы, полученного в модельной смеси после гидроочистки (Таблица 2). Установлено, что введение силикагеля приводит к увеличению ГДС активности, независимо от его количества. При этом наибольшая $K_{гдс}$ получена для KS-30, для которого $k_{гдс}$ в 1.8 раза выше в сравнении с KS-0.

Таблица 2 – $K_{гдс}$ тиофена, рассчитанная по результатам тестирования при 220°C

Катализатор	KS-0	KS-1	KS-5	KS-10	KS-30	KS-50	KS-70
$K_{гдс}\cdot10^{-6}$, моль·$г^{-1}$·$ч^{-1}$	1,25	1,41	1,60	1,56	2,22	1,70	1,58

Изменение активности в ГДС при добавлении силикагеля связаны с влиянием добавки силикагеля на дисперсность частиц активного компонента из-за изменения кислотных свойств носителя. При добавлении силикагеля частицы активного компонента преимущественно локализуются на поверхности оксида алюминия (Рис. 1 (справа)). При содержании силикагеля более 5 % мас. уменьшается посадочная поверхность для частиц активного компонента, за счёт чего происходит увеличение средней длины частиц активного компонента и слоёв в пакете (Таблица 1).

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] S. Brunet, D. Mey и др. // Applied Catalysis A: General. 2005. Т.278. С. 143-172.

УД-3-33

Каталитическое разрушение озона в детекторном блоке газовых систем ATLAS Большого адронного коллайдера. Ксенон

Ткаченко И.С., Ткаченко С.Н.
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Москва, Россия
timis@timis.ru

В БАК пучки частиц ускоряются в противоположных направлениях и сталкиваются в специальных точках, контролируемых регистрирующими устройствами. Одним из таких устройств является ATLAS (тороидальный аппарат БАК). Внутренний детектор состоит из пиксельных и стриповых кремниевых многоканальных детекторов (SCT), а также газовых пропорциональных дрейфовых трубок - Transition Radiation Tracker (TRT). Детектор TRT состоит из 300 000 дрейфовых трубок (соломинок) [1], которые представляют собой тонкостенные трубки диаметром 0,004 м и длиной 1,5 м. Внутренняя поверхность трубок покрыта проводящим слоем графита и служит катодом. Каждая трубка заполнена газовой смесью, которая ионизируется при прохождении заряженной частицы.

В дрейфовых детекторах TRT установки ATLAS может использоваться газовая смесь на основе ксенона (70%) и диоксида углерода (27%). Однако, в детекторах с таким газовым наполнением, в условиях уникально большой светимости БАК, не удаётся достичь устойчивого пропорционального газового усиления без электрических пробоев.

Для достижения стабильной работы детектора без возникновения в нем электрических разрядов использовалась 3%-ная электроотрицательная добавка кислорода к газовой смеси.

Под действием ударной ионизации в лавине заряженных частиц у анода детектора из кислорода образуется озон. В лабораторных условиях, на тестовом стенде [2], концентрация озона в газовой смеси детектора TRT плавно нарастала до 120 ppm. Озон является достаточно стабильным, весьма коррозионно-активным и токсичным веществом. Согласно ГОСТ 12.1.007-76 [3] предельно допустимая концентрация (ПДК) озона в воздухе рабочей зоны составляет 0,1 мг/м³, что соответствует 0,05 ppm. Он разрушает конструкционные материалы детектора и газовой системы и является опасным для здоровья обслуживающего персонала. В частности, при разработке и исследовании газовой системы детектора TRT обнаружены дефекты от воздействия озона в газовых подводящих трубках детектора. Эти дефекты с течением времени вызывали разрушение пластмассовых соединений газовой системы, нарушение герметичности и выход из строя дрейфовых трубок. Поэтому в такого рода газовых системах [2, 4-7] для разложения озона необходимо применять фильтры со специальным каталитическим материалом [1].

Вычислительные и экспериментальные исследования заключались в определении количества и высоты защитного слоя и перепада давления (сопротивления) на слое катализатора гопталюм марки ГТТ на основе оксидов марганца, меди, никеля и

высокоглиноземистого цемента талюма, необходимых для эффективного разложения озона в газовой системе детектора ATLAS БАК для датчиков TRT.

Эксперимент -метод 1. Газовая система детектора TRT блока ATLAS на БАК [1] схематически состоит из нескольких подсистем. Объем катализатора гопталюм марки ГТТ составлял 0,005 $м^3$. Фильтры расположены вне зоны облучения; газовая смесь практически не содержит водяных паров. Очистка газа происходит в автоматическом режиме. Концентрация озона в реальной газовой системе была измерена после запуска установки ATLAS, когда рабочая интенсивность лучей Большого адронного коллайдера достигла 4 ТэВ. Газовая смесь в экспериментах имела следующий состав: 70% ксенона (Xe) -27% диоксида углерода (CO_2) -3% кислорода (O_2). Чтобы изучить динамику накопления озона в газовой системе БАК, была измерена зависимость концентрации озона от времени.

Эксперимент - метод 2. Разложение озона на катализаторе гопталюм марки ГТТ исследовали на лабораторной каталитической проточной установке в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова. Получены кинетические кривые, называемые озонограммами [1]. Для определения эффективной константы скорости разложения озона была получена зависимость степени конверсии (деструкции) озона от времени контакта газовой смеси с катализатором.

Геометрические размеры слоя деструктора озона, определенные в теоретических расчетах и лабораторных исследованиях, подтверждены и эффективны в реальных условиях эксплуатации детекторной системы TRT модуля ATLAS на БАК. Физико-химические расчеты требуемого количества катализатора разложения озона гопталюм марки ГТТ, высоты защитного слоя, при условиях эксплуатации газовых систем ускорителей частиц подтверждены результатами экспериментов для газовой системы дрейфового детектора TRT блока ATLAS БАК. Катализатор гопталюм марки ГТТ успешно предотвращает повреждение детекторов дрейфа озоном, практически полностью разлагая озон в их газовых системах.

Предлагаемый расчетно-экспериментальный метод позволил спрогнозировать характеристики деструкторов с катализатором гопталюм марки ГТТ для эффективного разложения озона в газовых системах детекторов ускорителей частиц.

Литература:

[1] С. Н. Ткаченко, И.С. Ткаченко, В.А. Крамаренко. Журнал физической химии А, 2021, Том 95, № 3, стр. 570-576.
[2] С.Н.Ткаченко, В.А.Крамаренко, И.С Ткаченко. В сб. статей 34 Всероссийской конференции и семинара «Озон и другие экологически чистые окислители. Наука и технологии». 29-30 июня. Из-во: МАКС Пресс. Москва. 2016. с. 210-218
[3] ГОСТ 12.1.007-76. М: Стандартинформ. 2007
[4] Y.Grishkevich, V.A.Kramarenko, A.Larichev , et al. (ATLAS TRT Collaboration)// Nucl. Instr. and Meth. in Phys. 2000. A. 449. p. 446-460,
[5] Abat E., et al. (ATLAS Collaboration) //JINST 3. 2008. V.3. P02013.
[6] ATLAS Collaboration//CERN-OPEN-2008-020. December. 2008. - 1803 P.
[7] А.С.Маевский, А.С. Болдырев, В.А. Крамаренко, и др.// Ломоносовские чтения 2014. М: МГУ имени М.В. Ломоносова. Россия. 21.04.2014

УД-3-34

Пилотирование процесса получения серы с использованием новых промотированных алюмооксидных катализаторов процесса Клауса

Мамаев А.В., Мирошниченко Д.А., Аршинов И.С.
ООО «Газпром ВНИИГАЗ», Санкт-Петербург, Россия
I_Arshinov@vniigaz.gazprom.ru

На сегодняшний день наблюдается увеличение объемов добычи и переработки углеводородного сырья с повышенным содержанием сернистых соединений, а также тенденция ужесточения требований к содержанию вредных веществ в товарной продукции и сбросных газах. Данные факторы приводят к необходимости усовершенствования не только технологий сероочистки, но и процессов, позволяющих осуществлять переработку технологических газов, содержащих значительное количество сероводорода.

Основное направление переработки сероводорода – производство серы с использованием процесса Клауса. Эффективность работы установок Клауса оценивается по степени конверсии серы, которая помимо параметров технологического режима зависит от активности применяемого катализатора. Одной из важнейших задач в совершенствовании каталитической ступени процесса Клауса является повышение степени конверсии сероуглерода и серооксида углерода, вклад которых в общие выбросы серы на современных установках Клауса может превышать 50 % [1].

С учетом вышеизложенного разработка нового катализатора, обеспечивающего высокую степень конверсии сераорганических соединений на каталитических ступенях процесса Клауса, является актуальным направлением исследований, позволяющих повысить эффективность эксплуатирующихся и новых установок получения серы.

Для проведения испытаний катализаторов в ООО «Газпром ВНИИГАЗ» создана экспериментальная установка получения серы, обеспечивающая возможность исследований конверсии сераорганических соединений в условиях, приближенных к промышленным.

Проведенные сравнительные испытания освоенных в промышленности и новых катализаторов позволили разработать предложения по повышению эффективности процесса получения серы, в том числе за счет замены используемых в настоящее время каталитических систем.

Литература:

[1] Крашенников С.В. Газовая сера /С. В. Крашенников, О.Е. Филатова, А.В. Мамаев, Д.А. Скрипунов, М.Н. Алехина. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2015. – С. 54-56.

УД-3-35

Влияние катионного состава цеолита ZSM-5 на крекинг высокосернистого углеводородного сырья

Юртаева А.С., Изоитко А.И., Ковеза В.А., Потапенко О.В.
Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Омск, Россия
arina.iurtaeva@mail.ru

Каталитический крекинг – это процесс вторичной переработки, используемый для преобразования высокомолекулярных, высококипящих фракций нефти в ценные виды топлива, такие как бензин, дизельное топливо, легкие олефины и сжиженный газ. Помимо углеводородов различного строения сырье процесса может содержать сернистые и азотистые соединения, которые негативно влияют на качество получаемых продуктов, а также понижают активность катализаторов.

Катализаторы крекинга являются многокомпонентными системами, содержащими активный компонент – цеолит и матрицу, включающую аморфный алюмосиликат, глину и оксид алюминия. Благодаря уникальным свойствам, таким как большая удельная площадь поверхности, регулируемая кислотность и высокая гидротермальная стабильность, микропористый цеолит ZSM-5 широко используется в процессе каталитического крекинга [1].

Изменяя катионный состав цеолита ZSM-5, можно влиять на распределение продуктов в процессе крекинга, в частности модифицирование цеолита ZSM-5 катионами железа и марганца дает возможность повысить октановое число получаемойбензиновой фракции за счет интенсификации реакций ароматизации, а также увеличить выход легких олефинов [2,3]. В данной работе исследовано влияние цеолита ZSM-5, модифицированного катионами марганца и железа, на направление превращений смеси «н-додекан+2-метилтиофен (5000ppmS)»

Содержание оксида железа в цеолите ZSM-5 («Zeolyst International», SiO_2/Al_2O_3=80, Na_2O<0,05 мас. %)варьировали от 0,5 до 1,0 мас. %, содержание оксида марганца – от 0,1 до 0,5 мас. %. Металлы наносили методом ионного обмена.На основе полученных цеолитов готовили катализатор, состоящий из бентонитовой глины, оксида алюминия и модифицированного цеолита ZSM-5. Каталитические испытания проводили на установке с неподвижным слоем катализатора.

При выполнении каталитических испытаний выявлено, что с увеличением содержания оксида железа в составе цеолита ZSM-5 от 0,5 до 1,1 мас. % повышается выход легких олефинов при крекинге смеси «н-додекан+2-метилтиофен». Стоит также отметить увеличение доли ароматических углеводородов в жидких продуктах от 3,93 на катализаторе, содержащем немодифицированный HZSM-5, до 12,06 мас. % на катализаторе, имеющем в своем составе железо-модифицированный цеолит ZSM-5.

Содержание серы в жидких продуктах снижается с 5000 до 1665 ppm при содержании оксида железа в цеолите 0,88 мас. %.

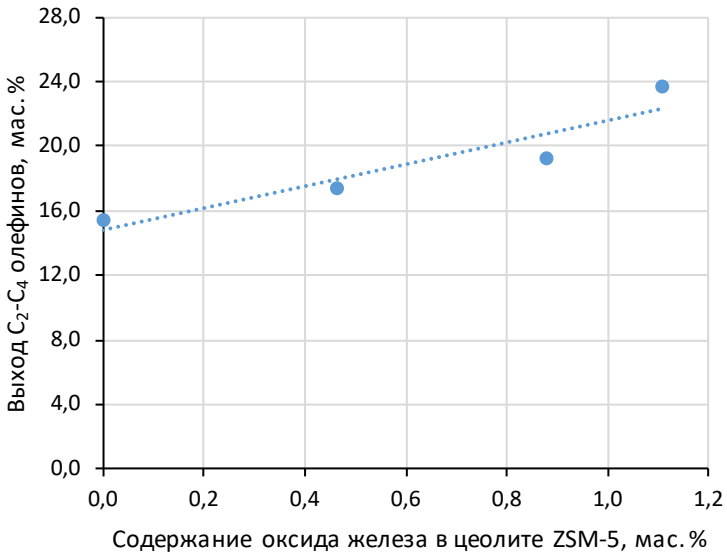


Рис. 1. Влияние содержание оксида железа в цеолите ZSM-5 на выход легких олефинов в процессе каталитического крекинга смеси «н-додекан+2-метилтиофен»

Благодарности: Сотрудникам ЦНХТ ИК СО РАН: Огурцовой Д.Н., Савельевой Г.Г., Горбуновой О.В. Исследования проведены с использованием оборудования ЦКП «Национальный центр исследования катализаторов» Института катализа СО РАН.
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] Kumar N. // Catalysts. 2021.V. 11.I. 3.P. 382.
[2] Lu J., Zhao Z., Xu C., Zhang P., Duan A. // Catal. Commun.2006. V. 7.P. 199-203.
[3] WangL., PengB., ZhengA., SongY., JiangQ., WangP. // J. Catal. 2022.V. 416.P. 387-397.

УД-3-36

Разработка подходов к очистке аргона с использованием регенерируемых цеолитов и электрохимического кислородного насоса для задач пирохимической технологии переработки ОЯТ

Власов М.И.[1], Матвеев Р.А.[1], Зайков Ю.П.[1], Мочалов Ю.С.[2]
1 – Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
2 – АО «Прорыв», ГК Росатом
m_vlasov@ihte.ru

Применение высокочистых инертных газов требуется при реализации различных технологических процессов во многих отраслях промышленности: для синтеза высокочистых веществ и монокристаллов, при производстве электронных компонентов, для сварочных процессов, в медицинских и научно-исследовательских целях и т.д. Одним из активно развивающихся направлений, в которых роль высокочистой инертной газовой среды крайне важна, является разрабатываемая технология пирохимической переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). Для реализации предусматриваемых в ней электрохимических процессов с участием галогенидных расплавов необходимо обеспечить среду аргона с содержанием примесей влаги, кислорода и азота на уровне 10^{-4} об.%. Учитывая большие объемы камер и аппаратов, предлагаемых для реализации этих процессов [1], оптимальным представляется создание замкнутого контура очистки газа. При этом, для снижения количества радиоактивных отходов (РАО), так как выделение радиоактивных компонентов в газовую фазу неизбежно, очистку целесообразно проводить с применением подходов, обеспечивающих минимально возможное количество материалов, подлежащих утилизации при окончании очистки. Например, в данном ключе стоит обратить внимание на регенерируемые сорбенты, которые могут быть использованы многократно. В этой связи, для решения вышеуказанной задачи по получению высокочистой среды аргона, с учетом перечисленных требований к процессу очистки, была проведена разработка установки подготовки инертной газовой среды (УПИГС).

Особенность предложенной установки заключается в реализованных способах очистки аргона от кислорода и азота. Так, для очистки от O_2 в подобных системах традиционно применяются регенерируемые цеолиты, основанные на явлении хемосорбции, в которых процессы поглощения и десорбции происходят за счет окисления меди до оксида меди (Cu → CuO)и обратного процесса восстановления оксида до металла соответственно. Применение этих цеолитов позволяет получать газ с остаточным содержанием примесей кислорода на уровне до 10^{-5} об.%. Альтернативным способом, предложенным в УПИГС, является использование электрохимического кислородного насоса [2] – такое устройство в процессе очистки не требует регенерации, имеет длительный срок службы, а уровни содержания кислорода на выходе могут достигать долей ppb ($<10^{-8}$ об.%).

Очистка от азота является более сложной задачей, чем от кислорода. Самым распространенным на сегодняшний день способом, имеющим широкое применение в технологии, является поглощение азота с помощью металлического титана или циркония при высоких температурах 800-900 °C путем их конверсии в нитрид (Ti → TiN) [3]. Однако восстановить нитрид обратно до металлического состояния представляется весьма затруднительным. В рамках УПИГС был предложен метод хемосорбции азота с помощью цеолитов типа NaX при криогенных температурах от -100 до -140 °C. Такой подход позволил получить газ с остаточным содержанием N_2 не более 50×10^{-4} об.% и при этом проводить процесс регенерации сорбента в короткие сроки путем продувки смесью Ar + 5% H_2 при комнатной температуре. Пример очистки газовой смеси в ходе циркуляции в замкнутом контуре с помощью УПИГС представлен на рис. 1.

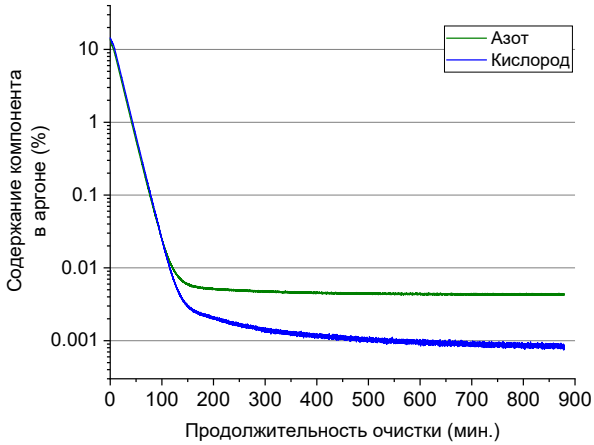


Рис. 1. Изменение содержания азота и кислорода в аргоне в ходе его очистки с помощью УПИГС при циркуляции по замкнутому контуру

Несмотря на достаточно успешную реализацию подхода к подготовке высокочистого аргона с применением регенерируемых сорбентов и электрохимических устройств для задач пирохимической переработки ОЯТ, запрос на более эффективные регенерируемые сорбенты сохраняется. В частности, требуются материалы для поглощения азота, не требующие столь низких температур, как цеолиты NaX, обладающие высокой емкостью и возможностью регенерации.

Благодарности: Авторы выражают благодарность ООО «ЭлектроХимГенерация» (г. Екатеринбург), совместно с которой была выполнена данная работа.

Литература:

[1] Кузьмин И.В. и соавт. // Атомная энергия. 2023. Т.135. Вып. 1-2. С. 27-31.
[2] Вылков А.И. и соавт. // Патент на изобретение RU 2799068 C1 от 03.07.2023.
[3] Фастовский В.Г. и соавт. // Инертные газы. - Москва, Атомиздат. - 1972. 352 с.

УД-3-37

Разработка эффективного катализатора дегидрирования алкилароматических углеводородов

Сиднев В.Б., Качалов Д.В., Кужин А.В., Рубец А.И., Шуткин А.С.
Акционерное общество Научно-исследовательский институт «Ярсинтез» (АО НИИ «Ярсинтез»), Ярославль, Россия
sidnev@yarsintez.ru

Способность обеспечить промышленное производство стратегически важного химического продукта собственными катализаторами, является необходимым критерием технологической независимости государства. Это в полной мере относится к производству крупнотоннажных виниларомaтических мономеров (стирол, альфа-метилстирол, дивинилбензол), основным промышленным способом производства которых является дегидрирование соответствующих алкилароматических углеводородов (этилбензола, изопропилбензола и диэтилбензола)АО НИИ «Ярсинтез» обладает научно-исследовательской и производственной базой для обеспечения эффективными катализаторами дегидрирования всех промышленных производств виниларомaтических мономеров в России.

Ранее, нами, совместно со специалистами из ОАО «Газпром Нефтехим Салават», докладывалось об опыте промышленной эксплуатации российского катализатора дегидрирования этилбензола, в производстве стирола мощностью 200 тысяч тонн в год, разработанного в ОАО НИИ «Ярсинтез» [1]. Однако, для обеспечения конкурентоспособности и научно-технического уровня, необходимо повышение качества и, соответственно, обновление ассортимента катализаторов каждые 5-7 лет.

Исследованию и разработке катализаторов дегидрирования алкилароматических углеводородов уделяется большое внимание в России и за рубежом, причем как чисто научным изысканиям с целью разобраться в природе каталитического действия, так и с прикладными целями - защитой прав интеллектуальной собственности – патентованием. В АО НИИ «Ярсинтез» эти направления неразрывно связаны.

Все промышленные катализаторы дегидрирования алкилароматических углеводородов в качестве основного компонента содержат оксид железа, это связано с наличием у железа двух стабильных степеней окисления II и III, являющихся важным свойством катализатора реакции окислительно-восстановительного типа, т.е. реакции дегидрирования. Свойства применяемого оксида железа играют ключевую роль в формировании характеристик катализаторов. Были изучены более двух десятков различных оксидов железа: в результате для использования в промышленном производстве выбраны два варианта, обеспечивающие максимальные показатели активности и прочности производимых катализаторов.

Кроме оксида железа обязательным компонентом катализаторов дегидрирования алкилароматических углеводородов являются соединения щелочных металлов,

обеспечивающих саморегенерацию катализаторов в присутствии водяного пара в течение всего периода эксплуатации – не менее 2-х лет. Наилучшие показатели каталитической активности обеспечиваются при использовании соединений калия, рубидия и цезия, в основном в виде карбонатов или гидроксидов. С учетом баланса показателей эффективности и коммерческой составляющей, для промышленного производства все основные производители катализаторов используют соединения калия. Изучено влияние соотношения Fe_2O_3 : K_2O и выбран оптимальный диапазон.

Вместе с основными компонентами, эффективные катализаторы содержат различные промоторы. Современные, практически все коммерчески значимые катализаторы содержат в качестве основных промоторов соединения Mo, Ce и элементов II группы, обеспечивающие термическую стабильность, т.е срок службы, прочность, а также лучшие показатели активности, по сравнению с базовым составом - Fe_2O_3 + K_2O. Изучены роль и влияние содержания промоторов для обеспечения оптимальной эффективности.

Кроме основных промоторов, «подстройка» активности и термостабильности обеспечивается введением дополнительных компонентов, но уже в количествах значительно меньших. Важное значение имеет также технология синтеза катализаторов, причем технология синтеза, в отличии от химического состава, часто остается за рамками патентов и составляет «ноу-хау» производителя; например, заметный положительный эффект обеспечивается предварительным синтезом ферритов щелочных металлов, являющихся активной фазой катализаторов дегидрирования алкилароматических углеводородов, а также ферритов элементов II группы и других ферритов. Условия предварительного синтеза ферритов и ключевые элементы технологии, как правило, производителями не раскрываются.

На основании проведенных исследований характеристик исходного оксида железа, развития технологии, изучения влияния различных промоторов, их содержания и роли в формировании эксплуатационных показателей, в АО НИИ «Ярсинтез» в 2024 году завершена разработка эффективного, отвечающего современному уровню катализатора дегидрирования алкилароматических углеводородов. Технология отработана в условиях опытно-промышленного производства, способного обеспечить выпуск катализатора более 430 тонн/год. Для производства катализатора используются сырьевые компоненты и оборудование, выпускаемые предприятиями в России.

Литература:

[1] Котельников Г.Р., Сиднев В.Б., Беспалов В.П., Кужин А.В., Басимова Р.А., Логоза Д.Ю., Глотов А.П., Зарипов Р.Р. // III Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ». 2017. Нижний Новгород. Сборник тезисов. С. 305.

УД-3-38

Универсальная пилотная установка для испытания катализаторов гидроочистки и гидрокрекинга

Бурмистров Д.А.
ООО «АРСКА ТЕК», Санкт-Петербург, Россия
d.burmistrov@arskatech.com

Сегодня нефтеперерабатывающая отрасль сталкивается с серьезными вызовами, обусловленными геополитическими изменениями, которые привели к уходу зарубежных лицензиаров и поставщиков катализаторов с российского рынка. Введенные санкции нарушили стабильность поставок не только готовых катализаторов, но и сырья, используемого для наработки носителей. Эта ситуация создает значительные трудности для обеспечения стабильного функционирования ключевых технологических процессов, напрямую зависящих от эффективной работы катализаторов. Одним из примеров является процесс гидрокрекинга, который позволяет получать ценные продукты из тяжелого углеводородного сырья и, несмотря на значительные операционные затраты, является одним из наиболее высокомаржинальных процессов нефтепереработки.

Несмотря на то, что ряд российских компаний производят собственные катализаторы гидрокрекинга, используемое для их выпуска сырье всё также продолжает поступать из-за рубежа, что приводит к возникновению серьезных трудностей, создающих риск неоднородности качества выпускаемой продукции. Для минимизации подобных рисков необходимо внедрение комплексной экспертизы, охватывающей все этапы производственного цикла, начиная от тщательного анализа поступающего сырья, заканчивая проведением испытаний готовых катализаторов на лабораторных и пилотных установках перед их загрузкой в промышленные аппараты.

Учитывая текущие производственные мощности российских установок гидрокрекинга, составляющие около 30 миллионов тонн углеводородов в год, а также тренд на увеличение глубины переработки путём ввода новых мощностей, потребность в проведении испытаний катализаторов неизменно растет. Это приводит к перегруженности имеющихся в распоряжении компаний пилотных установок гидрокрекинга и необходимости увеличения их количества с сохранением или оптимизацией качества получаемых в результате испытаний данных.

В этой связи специалистами ООО «АРСКА ТЕК» реализуются мероприятия по разработке и вводу в эксплуатацию универсальной пилотной установки для испытания катализаторов гидрокрекинга. Была проведена большая подготовительная работа с представителями отрасли, владельцами и эксплуатантами подобных установок, а также потенциальными потребителями для определения достоинств и недостатков существующих решений. Основными упоминаемыми проблемами стали сложность сведения материального баланса из-за невозможности поддержания давления в момент отбора проб из сепараторов и работа с тяжелыми углеводородами, которые забивают линии и снижают точность дозирования сырья.

В результате была спроектирована и на данный момент находится в стадии закупки комплектующих и апробации отдельных решений пилотная установка для испытания

гетерогенных катализаторов процессов гидрокрекинга и гидроочистки при повышенных температурах и давлении. Установка предназначена для работы при давлениях до 20,0 МПа и температурах до 500°С, что позволяет адаптировать ее под работу с различными типами сырья, характерными для процессов гидрокрекинга и российской нефтепереработки.

Обвязка установки характеризуется высоким уровнем универсальности и позволяет организовывать сразу несколько схем процесса: однореакторная проточная, двухреакторная проточная, две параллельные линии с одним реактором в каждой для проведения одновременных независимых испытаний двух образцов катализаторов. На текущий момент закладывается возможность варьировать геометрические параметры реакторов: спроектировано два взаимозаменяемых типа конструкций диаметрами 20 и 30 мм, обеспечивающих диапазон загрузки катализатора от 50 до 350 мл. Реакторы размещаются внутри вертикальных распашных печей, каждая из которых оснащена 4 независимыми зонами нагрева. Измерение температуры внутри реактора осуществляется при помощи многозонной термопары, которая обеспечивает замер в 8 точках по высоте каталитического слоя.

Системы подачи сырья и отбора продуктов после реакторов, включая продуктовые емкости, сепараторы, трубопроводы и арматуру, размещаются в термостатируемых шкафах, что позволяет снизить вероятность перекрытия линий при работе с тяжелыми фракциями углеводородов, повысить качество дозирования сырья и в конечном счете увеличить точность сведения материального баланса.

Автоматизированная система управления установкой позволяет проводить испытания практически полностью автономно, с привлечением минимального числа операторов. Поддержание давления в реакторах осуществляется автоматическими электронными регуляторами давления, непрерывный отбор жидкого продукта из сепараторов по уровню обеспечивается регулирующими игольчатыми с электрическими приводами. Это позволяет проводить не только краткосрочные скрининговые испытания, но и длительные эксперименты по оценке стабильности катализаторов.

Физическая система противоаварийной защиты установки, состоящая из автоматической отсечной арматуры и предохранительных клапанов, а также комплекс логических блокировок обеспечивают безопасный останов установки при опасности возникновения инцидентов.

Таким образом, создаваемая универсальная пилотная установка для испытания катализаторов гидроочистки и гидрокрекинга позволит повысить объективность сравнительных испытаний катализаторов и, в зависимости от стоящей перед исследователем задачи, более уверенно принимать решение о загрузке образца в промышленный реактор, либо о необходимости оптимизации состава и технологии изготовления катализатора под конкретные составы сырья и параметры процесса.

Литература:

[1] Chandak N., Hamdai A. Optimization of hydrocracker pilot plant operation for Base Oil production // Catalysis Today. – 2016. – Vol. 271. – P. 199-206.

[2] Zhang K., Hu Z. Research on the process of naphtha hydrocracking to chemical materials // Carbon Resources Conversion. – 2025. – https://doi.org/10.1016/j.crcon.2025.100315

УД-3-39

Опыт использования отечественного программного обеспечения «МиР ПиА Процесс+» для моделирования технологических процессов

Сафронов С.Ю., Голинский Д.В., Костюк Е.В., Джикия О.В., Белый М.А.
ООО «РИОС-Инжиниринг», Омск, Россия
s.safronov@rios.center

Современные нефтеперерабатывающие заводы сталкиваются с множеством сложных задач, включая внедрение новых процессов на действующих мощностях, повышение качества продукции, улучшение энергетической эффективности и соблюдение требований экологической безопасности. Для решения этих задач необходимы современные инструменты моделирования и оптимизации технологических процессов.

В условиях санкционных ограничений компания «РИОС-Инжиниринг» приняла решение перейти на отечественное программное обеспечение «МиР ПиА Процесс+», которое продемонстрировало высокую точность расчетов, широкий функционал для моделирования сложных технологических схем и гибкость настройки под индивидуальные задачи предприятий.

Основные сферы деятельности компании, где применим программный комплекс «МиР ПиА Процесс+»:

- повышение операционной и энергетической эффективности технологических установок;
- устранение узких мест в технологических процессах;
- адаптацию новых технологий и проработку технологических процессов по целевой номенклатуре продукции;
- моделирование технологических процессов, включая системы разделения и теплообменные сети, а также проведение гидравлических расчетов технологических систем и аппаратов;
- проведение детальных расчетов материального и теплового балансов;
- уточнение геометрии оборудования для оптимизации компоновочных решений;
- применение методов пинч-анализа для повышения энергоэффективности;
- реализацию цифровых двойников технологических установок для прогнозирования режимов работы оборудования.

Программный комплекс «МиР ПиА Процесс+» демонстрирует высокую точность вычислений, подтвержденную исследованиями [1-4]. Данный программный продукт обеспечивает возможность моделирования регулирующих клапанов с включением элементов автоматизации [1], трубопроводных систем с учётом гидродинамических характеристик и процессов теплообмена [2], а также стабилизационных процессов

газового конденсата [3]. Программа также позволяет проводить расчеты фазовых равновесий и определять температуру начала кристаллизации с высокой точностью [4].

Опыт компании «РИОС-Инжиниринг» показывает, что использование «МиР ПиА Процесс+» способствует достижению высоких показателей энергоэффективности и снижению производственных затрат. В компании планируется продолжить адаптацию отечественного программного обеспечения (ПО) для решения сложных задач в области нефтехимии и катализаторных технологий. Переход на данное ПО позволяет не только сохранить операционную устойчивость в условиях ограниченного доступа к зарубежным решениям, но и существенно улучшить точность расчетов и оптимизацию технологических процессов.

Литература:

[1] Коныгин С.Б. Моделирование регулирующих клапанов в программном продукте «МиР ПиА». Вестник СамГТУ. Сер. Технические науки. 2018. № 2 (58). С.166-170.

[2] Коныгин С.Б. Моделирование трубопроводов в программном продукте "МиР ПиА Процесс+" // Economic aspects of industrial development in the transition to a digital economy: Сборник научных статей по материалам IX Международной научно-практической конференции. Уфа, 2022 С. 21-26.

[3] Коноваленко Д.В., Коныгин С.Б. Использование программного комплекса «МиР ПиА» для моделирования работы установки стабилизации нефти // Ашировские чтения. Самара, 2019. Т. 1. № 1 (11). С. 348-349.

[4] Коныгин С.Б. Оценка точности расчета температуры начала кристаллизации в программном продукте "МиР ПиА Процесс+" // Инновационный потенциал развития науки в современном мире: достижения и инновации: Сборник научных статей по материалам XV Международной научно-практической конференции. Уфа, 2024.С. 19-22.

УД-4-1

Конверсия оксидов углерода на полупроводниковых фотокатализаторах под действием солнечного света

Куренкова А.Ю.[1], Сараев А.А.[1,2], Васильченко Д.Б.[1,3], Потапенко К.О.[1], Козлова Е.А.[1]
1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
2 – Центр коллективного пользования "СКИФ" Институт катализа им. Г.К. Борескова, Кольцово, Россия
3 – Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск, Россия
kozlova@catalysis.ru

Современный тренд на снижение углеродного следа и одновременно растущее энергопотребление требуют создания новых или модернизации существующих систем производства энергии. Реализация данной концепции включает развитие области применения возобновляемых источников энергии, снижение выбросов парниковых газов, повышение энергоэффективности процессов. Как известно, сжигание ископаемых видов топлива происходит с образованием оксидов углерода (CO_x), выброс которых в атмосферу приводит к её загрязнению, а также выводу углерода из энергетического цикла. Использование CO и CO2 в производстве новых видов топлив позволит замкнуть углеродный цикл и будет способствовать решению проблем, связанных как с выбросами парниковых газов, так и с повышением спроса на энергоносители [1].

Традиционные каталитические технологии трансформации оксидов углерода требуют повышенных температур и давлений, что подразумевает значительные энергетические затраты на проведение данных процессов. Разработка и внедрение фотостимулированных процессов, протекающих под действием доступного и практически неисчерпаемого солнечного излучения, позволит значительно снизить затраты и углеродный след процессов восстановления CO_x. Процесс гидрирования CO является основным способом получения жидких топлив в промышленности, позволяющий синтезировать высококачественные топлива и химикаты. Фотокаталитическое восстановление CO_2 с образованием углеводородов также является перспективным процессом, имитирующим функцию природного фотосинтеза.

Основным фактором, сдерживающим практическое использование фотокаталитической конверсии CO_x, является отсутствие эффективных гетерогенных фотокатализаторов, функционирующих под действием солнечного света. В значительной степени это обусловлено слабым поглощением фотокатализаторов излучения в видимой области, а также рекомбинацией фотогенерированных носителей зарядов. Создание композитных материалов на основе стабильных и безопасных материалов – диоксида титана и графитоподобного нитрида углерода, широко применяющихся в качестве фотокатализаторов, позволит решить вышеперечисленные проблемы. Перспективными сокатализаторами являются 2D-структуры карбидов переходных металлов типа $M_{n+1}C_n$ (n = 1, 2, 3), относящиеся к классу MXene, благодаря

своим уникальным свойствам: большой площади удельной поверхности, высокой электропроводности, узкой ширине запрещенной зоны, а также возможности функционализации поверхности за счет введения терминальных групп (-OH, -F и др.). Такие свойства обеспечивают повышение чувствительности композитного материала к видимому свету, увеличение времени жизни фотогенерированных зарядов и возможность функционализации материалов для настройки характеристик в зависимости от целевой реакции.

В данной работе была предложена методика синтеза двумерного карбида титана $Ti_3C_2T_x$ (T_x = -F, -O, -OH), а также композитных фотокатализаторов $Ti_3C_2T_x/TiO_2$, активность которых была исследована в процессе восстановления CO_2 в парах воды либо водородом под действием излучения светодиода (400 нм). Массовое содержание $Ti_3C_2T_x$ в композитных фотокатализаторах варьировали от 0.5 до 20 масс. %, при этом, максимальную активность продемонстрировал образец 5 масс. % $Ti_3C_2T_x/TiO_2$. Было показано, что при переходе от воды к водороду в качестве восстановителя возрастает скорость образования метана, кроме того, в качестве продукта реакции начинает фиксироваться этан. Этан, по сравнению с метаном и монооксидом углерода, является ценным сырьем для получения этилена и последующего использования в нефтехимии, поэтому его образование представляет особый интерес. При изучении фотокаталитического восстановления CO водородом под действием излучения светодиода (400 нм) оказалась, что скорость данного процесса в присутствии тех же фотокатализаторов ниже на порядок.

Кроме того, была проведена оценка эффективности процесса восстановления CO_2 в присутствии паров воды под действием солнечного излучения (спектр стандарта AM1.5G) на фотокатализаторе 5 масс. % $Ti_3C_2T_x/TiO_2$. Показано, что скорость образования метана превышает скорость образования монооксида углерода, что указывает на высокую эффективность синтезированного фотокатализатора. Была получена информация о трансформации CO2 на поверхности 0.1 масс. % $Ti_3C_2T_x/TiO2$ в ходе фотокаталитической реакции методом ИК-спектроскопии *in situ*. Наблюдаемое изменение спектров диффузного отражения позволяет подтвердить предполагаемый механизм, который включает изменение гибридизации атома углерода и образование формиатных комплексов, которые являются промежуточным интермедиатом реакции восстановления CO_2 до метана и других соединений.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 24-13-00416, https://rscf.ru/project/24-13-00416/).

Литература:

[1] Алексеев Р.Ф., Сараев А.А., Куренкова А.Ю., Козлова Е.А. // Успехи химии. 2024. Т.93. №5. RCR5124:1-23.

УД-4-2

Фталоцианинатоклатрохелаты 3d металлов – эффективные катализаторы реакций окисления и фотоокисления

Дудкин С.В.[1], Поливановская Д.А.[1,2], Белова С.А.[1], Бирин К.П.[2], Цивадзе А.Ю.[2], Волошин Я.З.[1,3]

1 – Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

2 – Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

3 – Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

sdudkin@ineos.ac.ru

Псевдомакробициклические комплексы металлов, образованные сшивкой фталоцианинатами металлов как кислотами Льюиса (фталоцианинатоклатрохелаты), являются представителями нового перспективного класса клеточных комплексов металлов, обладающих уникальными химическими и физическими свойствами, а также необычными спектральными характеристиками [1]. Нами показано, что комплексы этого типа являются эффективными катализаторами реакции радикальной полимеризации винильных мономеров, позволяющими регулировать её ход и влиять на свойства полимерных продуктов [2]. Они также эффективно катализируют окисление циклогексана в смесь циклогексанона и циклогексанола [3]. В ходе настоящей работы нами впервые исследована фотокаталитическая активность фталоцианинатоклатрохелатов железа, никеля(II) и кобальта(III) в реакции окисления органических сульфидов на примере тиоанизола. Так, при использовании целевых комплексов в качестве фотокатализаторов и облучении красной лампой конверсия тиоанизола достигала 63-100%. Показано, что аксиальная координация клатрохелатного лиганда к фталоцианиновому макроциклу заметно увеличивает растворимость их гибридных производных в органических растворителях и приводит к повышению их фотостабильности в условиях фотокатализа.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 24-23-00323.

Литература:

[1] Антипин И.С., Алфимов М.В., Арсланов В.В. и др. // Успехи химии. 2021. Т.90. С.895-1107.
[2] Dudkin S.V., Chuprin A.S., Belova S.A. e.a. // Dalton Trans. 2022. V.51. P.5649-5659.
[3] Voloshin Y.Z., Dudkin S.V., Belova S.A., e.a. // Molecules. 2021. V.26. P.336.

УД-4-3

Фотокатализаторы на основе g-C_3N_4/TiO_2 для получения синтетических видов топлива под действием солнечного света

Куренкова А.Ю.[1], Харина С.Н.[1], Сараев А.А.[1,2], Козлова Е.А.[1]
1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
2 – Центр коллективного пользования "СКИФ" Институт катализа им. Г.К. Борескова, Кольцово, Россия
kurenkova@catalysis.ru

Развитие альтернативных источников энергии привлекает значительное внимание в связи с растущим спросом на энергоносители, а также негативным воздействием парниковых газов на климат. Водород является одним из наиболее перспективных энергоносителей благодаря высокой теплоте сгорания, широкому распространению в природе и отсутствию токсичных продуктов при горении. Однако традиционные методы получения водорода основаны на использовании ископаемого топлива. «Зелёный» H_2 может быль получен из водных растворов под действием света в присутствии фотокатализаторов на основе полупроводников. Новым перспективным фотокатализатором является графитоподобный нитрид углерода g-C_3N_4 из-за его зонной структуры, стабильности и отсутствия токсичности. Немодифицированный g-C_3N_4 обладает низкой активностью в фотокаталитических реакциях из-за высокой скорости рекомбинации фотогенерированных электронов и дырок. Широко используемым методом модификации g-C_3N_4 является осаждение частиц металлов или их соединений на поверхность данного полупроводника. За счет пространственного разделения зарядов, происходящего на границе раздела полупроводник-металл или между двумя разными полупроводниками, время жизни фотогенерированных электронов и дырок значительно увеличивается.

Цель данной работы заключалась в синтезе композитных фотокатализаторов на основе гетероструктур g-C_3N_4/TiO_2, модифицированных частицами платины и меди, а также изучении влияния физико-химических характеристик фотокатализаторов на их активность в реакции образования водорода из компонентов растительной биомассы под действием видимого и солнечного излучения.

Синтез g-C_3N_4 проводили путём прокаливания меламина при 600 °C в течение 2 ч, для эксфолиации полученный порошок выдерживали при 500 °C. Синтез гетероструктур g-C_3N_4/TiO_2 проводился при упаривании суспензии g-C_3N_4 и TiO_2 (коммерческий образец марки Evonik P25, прошедший термическую обработку при 750°C) на водяной бане. Для осаждения металлов (Pt, Cu), к навеске фотокатализатора (TiO_2 или g-C_3N_4/TiO_2) добавляли водный раствор H_2PtCl_6 либо $Cu(NO_3)_2$, затем проводили восстановление металла раствором $NaBH_4$. Активность фотокатализаторов изучали в реакции выделения H_2 в статическом реакторе с использованием раствора глюкозы либо суспензии

целлюлозы в качестве субстрата под действием видимого (400-440 нм) и солнечного излучения (спектр стандарта AM1.5G).

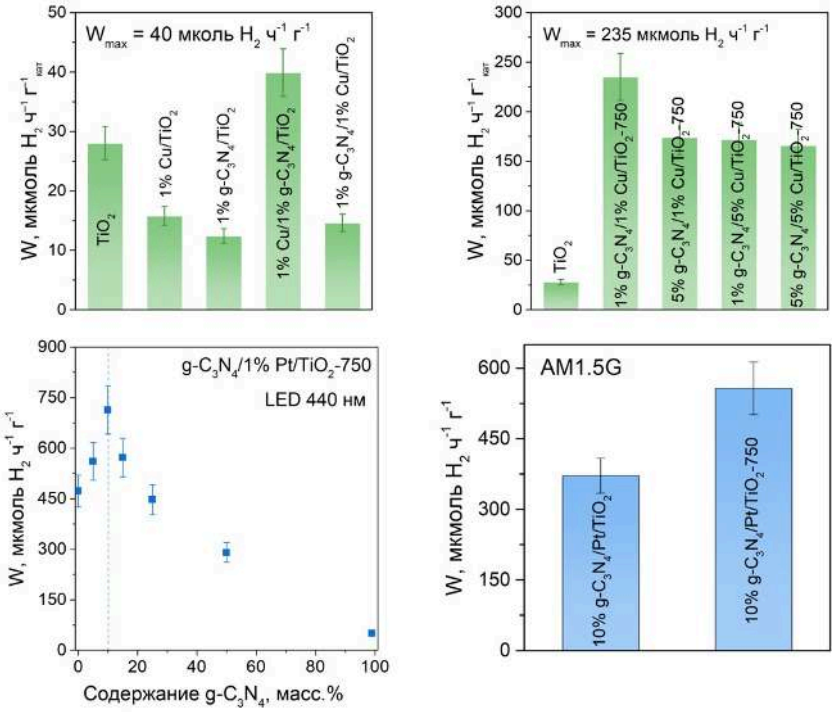


Рис. 1. Активность фотокатализаторов в выделении H_2 из растворов глюкозы.

Максимальную активность среди фотокатализаторов, модифицированных медью, проявил образец, синтезированный посредством нанесения 1 масс. % g-C_3N_4 на 1 масс. % Cu/TiO_2-750 (Рис. 1). Стоит отметить, что использование схожих по составу фотокатализаторов g-C_3N_4/CuO_x/TiO_2 также является эффективным и для использования в других фотокаталитических процессах, например, конверсии CO_2 в CH_4. Среди фотокатализаторов, модифицированных платиной, максимальную активность в реакции выделения водорода показал фотокатализатор 10-CN/1-Pt/TiO_2-750, синтезированный методом нанесения 10 масс. % g-C3N4 на 1 масс. % Pt/TiO_2-750. Активность данного фотокатализатора составила 710 мкмоль $ч^{-1}$ $г^{-1}$, что в 3 раза превосходит активность фотокатализаторов, содержащих медь. Фотокатализатор на основе прокаленного TiO_2 оказался активнее фотокатализатора без предварительной термической обработки TiO_2, как и в случае медьсодержащих фотокатализаторов. В реакции выделения водорода из водной суспензии целлюлозы фотокатализаторы на основе образца TiO_2 без предварительной термической обработки обладают более высокой активностью, чем образцы на основе TiO_2-750, что вызвано различными лимитирующими стадиями процессов выделения водорода при использовании глюкозы и целлюлозы в качестве доноров электронов.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-73-01161).

УД-4-4

Диспергирование НЧ CuO_x на поверхности темного TiO_2 для повышения фотокаталитической активности в реакции получения водорода

Реутова О.А., Фахрутдинова Е.Д., Водянкина О.В., Светличный В.А.
Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия
reutovaolesya@mail.ru

Развитие водородной энергетики, как альтернативы энергетики на ископаемом топливе, актуальная задача для человечества. А фотокатализ, как метод получения водорода, особенно при использовании солнечного света, один из потенциально перспективных и наиболее экологичных подходов. Классическим эталонным фотокатализатором (ФК) для генерации H_2 является TiO_2, имеющий подходящее расположение энергетических зон и динамику релаксации электронно-дырочных пар. TiO_2 не токсичен, стабилен, дешев в производстве. Однако, TiO_2 ограничен в применении в качестве ФК УФ диапазоном спектра (E_g=3,0-3,2 эВ), а также недостаточным разделением зарядов.

Для повышения фотокаталитической активности (ФКА) TiO_2 используют разные подходы. Привлекает внимание темный TiO_2, характеризующийся поглощением в видимой области спектра из-за большого числа дефектов различной природы, но показывающий недостаточную эффективность в выделении H_2 [1]. Дополнительно повысить ФК активность темного TiO_2 можно допированием металлами (Pt, Co, Ni) и неметаллами (N, F), созданием барьера Шоттки с металлами, формированием подходящих гетероструктур с другими полупроводниками (п/п) и диспергированием наночастиц (НЧ) до кластеров и атомов. Медь и ее оксид CuO_x являются подходящими модифицирующими материалами для темного TiO_2, позволяющими добиться активности в ФК реакции получения H_2 близкой к активности с участием благородных металлов.

В настоящей работе мы продемонстрировали различные подходы при модифицировании темного TiO_2 для эффективного диспергирования CuO_x с целью повышения ФКА НЧ в реакции получения H_2 из водно-глицериновой смеси.

Синтез ФК проводили импульсной лазерной абляцией (ИЛА) объемных металлических мишеней в воде с использованием Nd:YAG лазера (λ = 1064 нм, τ = 7 нс, $E_{имп}$ = 150 мДж, f = 20 Гц). В работе использовалось 3 подхода. В первом подходе (I) совместно соосаждали индивидуально полученные при ИЛА Ti и Cu коллоидные растворы НЧ с последующей сушкой и отжигом при 400 ^oC. В результате были получены системы, где в структуре TiO_2 увеличивалась концентрация ионов Ti^{3+} и формировался барьер Шоттки с кластерами меди. При этом между темным TiO_2 и НЧ CuO_x наблюдалось усиленное взаимодействие (SMSI) [3]. Во втором и третьем подходе НЧ CuO_x наносились на уже сформированный кристаллический темный TiO_2 [1]. Во-втором подходе отдельно

получали порошки п/п оксидов темного TiO_2 и Cu_2O, которые смешивались в механической мельнице при низких оборотах для однородного распределения компонентов (IIa). Для лучшего усиления взаимодействия частиц темного TiO_2 и CuO_x смешанные порошки дополнительно диспергировались в агатовой ступке (IIb). При реализации третьего подхода (III) также, как и во втором подходе использовался порошок кристаллического темного TiO_2, который модифицировался многократной пропиткой по влагоемкости свежеприготовленным методом ИЛА водным коллоидом CuO_x.

ФКА тестировалась в реакции получения H_2 с использованием 20 масс.% водно-глицериновой смеси и облучением светодиодами УФ (λ_{fl}=375 нм) и видимого спектра (λ_{fl}=410 нм). Методика и ФК установка с непрерывным определением концентрации водорода с помощью газового хроматографа, оснащенного детектором по теплопроводности приведены в [1,2].

Модифицирование темного TiO_2 высокодисперсными медьсодержащими частицами равномерно распределенных по поверхности носителя (подход I), приводит к увеличению ФКА более чем на порядок (рис. 1), относительно темного TiO_2 без добавок. ФК, полученный с использованием подхода (IIa) проявляет ФКА в 1,5 раза выше, чем в подходе (I), а дополнительное механическое диспергирование в подходе (IIб) – в 2,1 раза. Самая высокая ФКА наблюдалась для частиц, модифицированных с использованием подхода (III) – в 2,3 раза выше, чем для NPs, модифицированных в подходе (I) и в 28 раз относительно исходного темного TiO_2. Подход (III) обеспечивает лучшее распределение и диспергирование высокореакционных частиц меди преимущественно в виде одиночных атомов и малых кластеров Cu_2O по поверхности дефектного темного TiO_2.

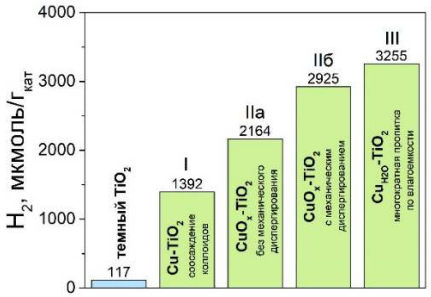


Рис. 1. Выход H_2 за 3 часа ФК реакции.

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

Литература:

[1] Fakhrutdinova E.D, Reutova O.A., Kharlamova T.S., Vodyankina O.V., Svetlichnyi V.A. // Materials. 2022. V.15. P 7413.

[2] Reutova O.A., Fakhrutdinova E.D., Goncharova D.A., Sadnichenko A.I., Stonkus O.A., Kharlamova T.S., Svetlichnyi V.A., Vodyankina O.V. // ACS Applied Nano Materials. 2024. V. 7. P. 17062-17073.

[3] Belgamwar R., Verma R., Das T., Chakraborty S., Sarawade P., Polshettiwar V. // Journal of the American Chemical Society. 2023. V. 145. P. 8634–8646.

УД-4-5

Наноструктурированный диоксид титана в полимерных матрицах как эффективный фотокатализатор для самоочищающихся покрытий

Саломатина Е.В., Зайцев С.Д., Смирнова Л.А.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
salomatina_ev@mail.ru

Высокая фотокаталитическая активность TiO_2 анатазной полиморфной модификации обусловлена разрывом связи Ti-O в результате обратимой УФ-индуцированной реакции $Ti^{4+} + e^- \leftrightarrows Ti^3$. Процесс сопровождается генерированием активных форм кислорода, способных индуцировать реакции окисления органических веществ и обратимую гидрофилизацию поверхности. Повышение эффективности TiO_2 как катализатора может быть достигнуто при его использовании в наноструктурированной форме, а расширение рабочего диапазона длин волн – модификацией поверхности TiO_2 наночастицами (НЧ) металлов.

Целью работы явилось изучение фотокаталитической активности наноструктурированного полититаноксида (ПТО), в том числе легированного in situ НЧ Au (Ag), в оптически прозрачных полимерных матрицах различной природы и способности поверхности материалов к самоочищению. Светопропускание образцов составило ~ 90%. Цепи ПТО в сополимерах самоорганизованы в НЧ среднего размера 6 - 8 нм со структурой, близкой к анатазу, и химически связаны с цепями органических полимеров. Равномерное распределение ПТО в органической полимерной матрице и на ее поверхности подтверждено данными ВИМС, РМУ, РФА-анализа и электронной микроскопии. Под действием УФ-облучения в ПТО происходит одноэлектронный переход $Ti^{4+} + e^- \rightarrow Ti^{3+}$, сопровождающийся обратимым разрывом связи Ti-O, образованием электроно-дырочных пар и, как следствие, активных форм кислорода, что визуально проявляется как снижение светопропоускания материалов с 90 до 20 % при 600 нм. Скорости прямого и обратного одноэлектронного перехода можно регулировать изменением природы мономерных звеньев и их соотношения в полимере. Под действием УФ-облучения поверхность образцов становится супергидрофильной, угол смачивания изменяется от 90 до 5° в зависимости от состава. Это приводит к самоочистке материалов, что доказано в модельных условиях на примере разложения стеариновой кислоты на их поверхности. После окончания УФ-облучения в результате релаксационного процесса $Ti^{3+} \rightarrow Ti^{4+} + e^-$ угол смачивания восстанавливается до исходного значения. Установлено, что материалы после УФ-воздействия проявляют бактерицидные свойства по отношению к грамм-положительным и грамм-отрицательным бактериям.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке гранта РНФ (соглашение № 23-74-10069).

УД-4-6

Методы управления морфологией, активностью и устойчивостью к деградации Pt/C катализаторов

Паперж К.О., Гутерман В.Е.
Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия
kpaperzh@yandex.ru

Электрокатализаторы для водородо-воздушных топливных элементов с протонообменной мембраной ускоряют токообразующие реакции: электроокисление H_2 и электровосстановление O_2 (РВК) [1]. Электрокатализаторы – наночастицы (НЧ) металлов (Pt, реже сплавов), распределенные по поверхности углеродного носителя. Функциональными параметрами катализаторов являются площадь электрохимически активной поверхности (ЭХАП), активность в РВК и устойчивость к деградации. Данные характеристики непосредственно зависят от структурно-морфологических параметров катализатора, а именно размера, размерной дисперсии и особенностей распределения НЧ по поверхности носителя [1, 2]. Поэтому необходимо создание способов управления структурно-морфологическими параметрами в процессе синтеза каталитически активных материалов. В ходе синтеза на процессы нуклеации/роста НЧ платины влияют температура, pH, облучение с разной длиной волны и атмосфера реакционной среды [3]. Ультрафиолетовое излучение позволяет увеличить количество центров сорбции и нуклеации наночастиц платины на поверхности носителя, а молекулы монооксида углерода могут выступать в качестве ПАВ в процессе роста наночастиц платины [2]. Оба дополнительных воздействия оказывают существенное влияние на средний размер НЧ Pt платины и их размерное и пространственное распределения в готовом Pt/C катализаторе.

Жидкофазными методами синтеза с использованием в качестве восстановителя формальдегида без (F), под УФ облучением (F-UV) и в атмосфере CO (F-CO) были получены Pt/C. Коммерческий аналог HiSPEC 3000 использовался в качестве образца сравнения. Оказалось, что при продувке реакционной смеси монооксидом углерода нуклеация гомогенная, а при облучении УФ – гетерогенная. Оценка пространственного распределения НЧ по поверхности носителя [3, 4] показала, что наибольшим числом агломератов и, следовательно, наименее равномерным распределением частиц характеризуются материалы F и HiSPEC 3000.

Дополнительные воздействия ведут к уменьшению среднего размера НЧ и, как следствие, к повышению функциональных параметров по сравнению с катализаторами сравнения F и HiSPEC 3000. Значения ЭХАП и активности в РВК полученных под дополнительными факторами воздействия Pt/C в 1.5 раза выше по сравнению с катализаторами сравнения F и HiSPEC 3000.

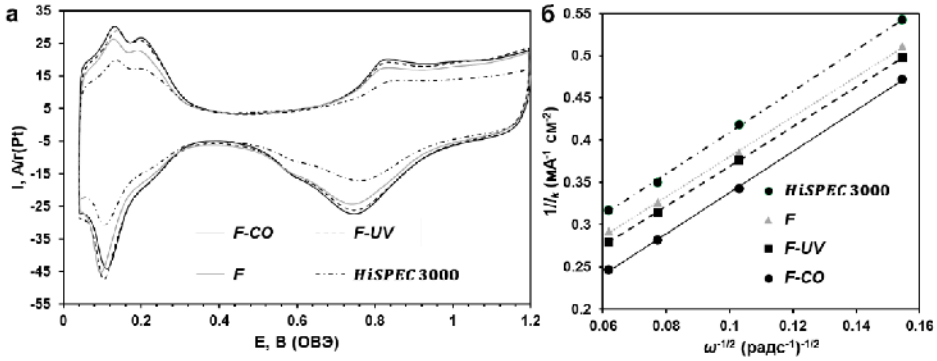


Рис. 1. (а) Циклические вольтамперограммы катализаторов. Скорость развертки потенциала 20 мВ/с. Электролит 0.1 М HClO4, насыщенный Ar. (б) Зависимость Коутецкого–Левича при E = 0.9 В относительно ОВЭ.

Стресс-тестирование [5] вызвало двухкратную деградацию материалов F и HiSPEC 3000. Остаточные характеристики синтезированных при «включении» дополнительных воздействий образцов F-UV и F-CO на 40 % больше таковых катализаторов сравнения. Данный результат указывает на их более высокую устойчивость к деградации и перспективность для использования в топливных элементах с протонообменной мембраной. А равномерность пространственного распределения наночастиц по поверхности углеродного носителя способна компенсировать малый размер частиц и даже повысить устойчивость катализатора к деградации.

Благодарности: Исследование выполнено в ЮФУ при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания в сфере научной деятельности №FENW-2023-0016.

Литература:

[1] Katsounaros I., Cherevko S., Zeradjanin A.R., Mayrhofer K.J.J. // Angew. Chem. Int. Ed. 2014. V. 53. P. 102-121.
[2] Paperzh K., Alekseenko A., Danilenko M., Pankov I., Guterman V. // ACS Applied Energy Materials. 2022. V. 5. P. 9530–9541.
[3] Bayan Yu.A., Paperzh K.O., Pankov I.V., Pavlets A.S., Moguchikh E.A., Alekseenko A.A. // Nanotechnol. Russia. 2023. V. 18 (Suppl 2). P. S268–S278.
[4] Paperzh K.O., Alekseenko A.A., Volochaev V.A., Pankov I.V., Safronenko O.A., Guterman V.E. // Beilstein J. Nanotechnol. 2021. V. 12. P. 593–606.
[5] Paperzh K., Alekseenko A., Pankov I., Guterman V. // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2024. V. 952. No. 117972.

УД-4-7

Перспективные методы получения пероксида водорода для использования в области энергетики и защиты окружающей среды

Селищев Д.С.[1], Фазлиев Т.Р.[1], Лебедева М.В.[1,2], Мальцева Н.В.[1,2], Мосеенков С.И.[1]
Першин А.А.[3], Козлов Д.В.[1,2]
1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
2 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия
3 – ООО «Завод Аэролайф», Москва, Россия
selishev@catalysis.ru

Разработка и внедрение новых технологий с использованием альтернативных источников энергии важны как для решения проблем, связанных с ухудшением экологии и климата, так и для создания распределенной энергетической системы и производства высокочистых ценных продуктов. Всё большую значимость приобретают эффективные методы получения ценных химических соединений с высокой добавленной стоимостью, которые могут использоваться одновременно как энергоемкие соединения, так и в качестве химических реагентов в важных процессах. Одним из таких соединений является пероксид водорода, поскольку он широко используется в хлопчатобумажной и текстильной промышленности, в химическом синтезе, в медицине и сельском хозяйстве, в системах очистки и дезинфекции сточных вод. Помимо этого, топливные элементы на основе пероксида водорода привлекли большое внимание благодаря своей простой конструкции, экологической безопасности и достаточно высоким значениям КПД [1].

В промышленности пероксид водорода получают энергозатратными, экологически небезопасными методами, которые экономически обоснованы только при крупнотоннажном производстве. Из-за взрывоопасности транспортировка концентрированных растворов перекиси водорода требует дополнительных расходов на введение стабилизаторов и последующую очистку от них. Поэтому получение пероксида водорода из воды и кислорода с использованием альтернативных фото- и электрохимических методов [2,3] представляется перспективным для создания локального микро/малотоннажного производства его разбавленных растворов в непосредственной близости от места использования, чтобы обеспечить экологическую безопасность и повысить экономическую рентабельность процессов, в которых применение перекиси водорода критически важно.

В докладе рассмотрены основы фото- и электрохимических методов получения пероксида водорода и перспективы их использования для организации локального производства.

Представлен обзор материалов для анодного (*Рис. 1а*) и катодного (*Рис. 1б)* получения пероксида водорода и показаны достижения в области разработки эффективных электрокатализаторов восстановления кислорода на основе многостенных углеродных нанотрубок.

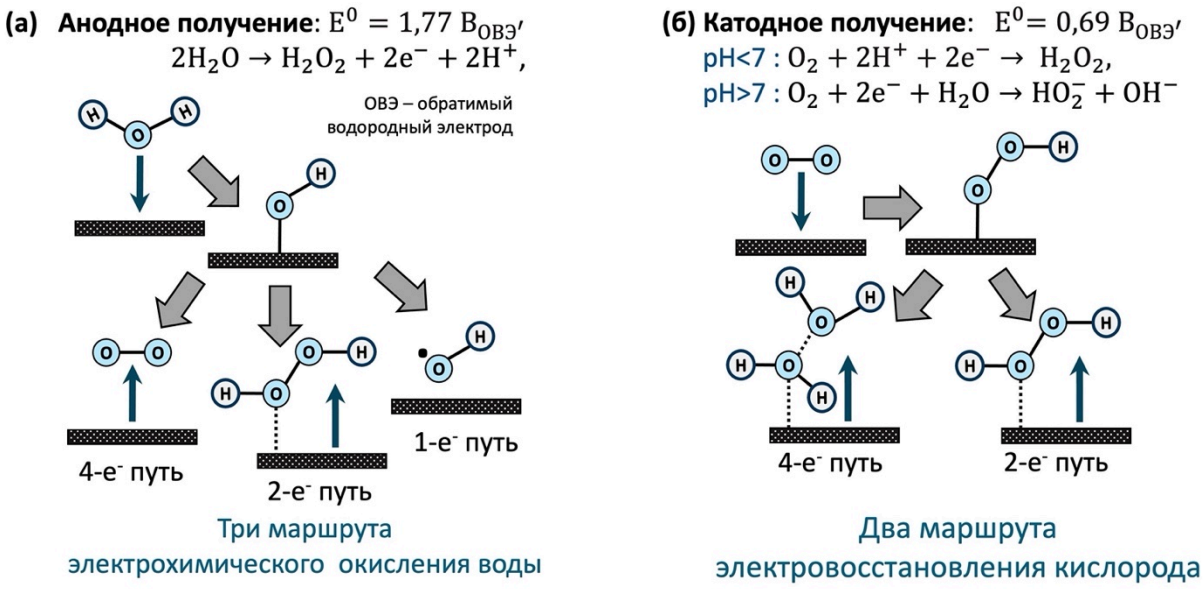


Рис. 1. Маршруты анодного (а) и катодного (б) получения пероксида водорода

Исследовано влияние фазового состава титаноксидных (TiO_2) и висмут-ванадиевых ($BiVO_4$) фотокатализаторов, а также типа сокатализаторов на основе переходных металлов, используемых для модифицирования их поверхности, на маршруты фотокаталитического разложения воды в зависимости от состава газовой фазы и наличия доноров электронов в суспензии. Показана доминирующая роль реакции фотовосстановления кислорода, обеспечивающая возможность накопления свободной перекиси водорода в воде. При этом лимитирующей стадией является перенос фотогенерированных дырок на молекулы-доноры электронов, в качестве которых выступает вода или другие молекулы, подвергающиеся окислению.

Для иллюстрации практического применения приведены примеры использования разбавленных растворов перекиси водорода для решения задач в области энергетики и защиты окружающей среды.

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

Литература:

[1] An L. et al. // Science Bulletin. 2015. Т. 60 С.55–64.
[2] Liu T. et al. // Nat Commun. 2022. Т. 13. С. 1034.
[3] Perry S.C. et al. //Current Opinion in Electrochemistry. 2021. Т. 30. С. 100792.

УД-4-8

Новые возможности катализаторов нефтепереработки России в условиях научно-экономических санкций

Капустин В.М., Чернышева Е.А.
РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва, Россия
vmkapustin@mail.ru

Современную нефтепереработку невозможно представить без применения катализаторов. В то же время санкции вскрыли общую для многих отраслей проблему: долгое время выгоднее и проще было завозить готовые продукты из-за рубежа, чем вкладывать в собственное производство. Похожая ситуация складывалась с катализаторами в нефтепереработке и нефтехимии – зависимость от импортных катализаторов по некоторым позициям в России достигала 100%. Поставщиками катализаторов традиционно были европейские и американские компании, которые являлись и лицензиарами соответствующих процессов. Это такие страны, как Великобритания, Германия, Франция, Италия, Швеция, Дания, США и др., ставшие недружественными после событий 2022 г., что привело к необходимости резкой переориентации на отечественные или китайские катализаторы. Стабильное производство и поставка конкурентных отечественных катализаторов является важнейшей задачей в обеспечении технологической устойчивости, энергобезопасности и стратегической независимости не только нефтеперерабатывающего блока, но и всей страны.

Вопросы импортозамещения в производстве катализаторов рассматривались уже с 2014 года. В 2019 году в Министерством энергетики РФ была создана рабочая группа по анализу возможности импортозамещения в области нефтепереработки и нефтехимии, где были отмечены проблемы производства катализаторов, определены основные разработчики и производители, оценены возможности и перспективы. Сегодня рынок российских катализаторов значительно расширился.

Что касается катализаторов процессов нефтепереработки, то по многим позициям сегодня наблюдается положительная динамика. Катализаторами процесса каталитического крекинга российский рынок обеспечивают ООО «Газпромнефть — Промышленные инновации» и ООО «КНТ-Групп». В 2023 году после ужесточения санкций удалось обеспечить бесперебойную работу всех установок каталитического крекинга в стране. Сейчас мощность Ишимбайского завода по производству катализаторов крекинга достигает 28 тысяч тонн в год, у ООО «Газпромнефть — каталитические системы» около 3,5 тысяч тонн, а в ближайшее время, после запуска нового катализаторного производства в Омске, достигнет 15 тысяч тонн в год. Общая потребность в катализаторах каталитического крекинга в стране составляет около 12 тысяч тонн в год. Такой объем производства позволяет поставлять продукцию и на экспорт. Основные направления — это Беларусь, Туркменистан, Иран, Индия, где уже 8 установок из 22, в условиях жесткой конкуренции, работают на российских катализаторах.

Катализаторный рынок в России сегментарный и, в определенной степени, устоявшийся – в каждом сегменте есть свои лидеры. С 2021 года ПАО «Газпром нефть»

консолидировала деятельность по разработке и постановке на производство новых катализаторов в ООО «Газпром нефть — Каталитические системы», едином центре исследований и внедрения катализаторов и технологий нефтепереработки, нефтехимии, специальной химии и биотехнологий для НПЗ «Газпром нефти». Задачи по импортозамещению катализаторов нефтепереработки решаются и на предприятиях ПАО НК «Роснефть». Речь идёт об «Ангарском заводе катализаторов и органического синтеза», «Новокуйбышевском заводе катализаторов», «Новокуйбышевской нефтехимической компании» и созданном совместном предприятии ООО «РН-Кат» в Стерлитамаке. В России есть также ряд независимых разработчиков и производителей катализаторов для различных процессов, в т. ч. связанных с переработкой нефти. Это АО «СКТБ Катализатор», «Нижегородские сорбенты», «Реал Сорб», «Скатз» и ряд других компаний. Традиционно одним из наиболее эффективных научных каталитических центров в области катализаторов в России является Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН (ныне — Федеральный исследовательский центр).

С катализаторами гидрогенизационных процессов ситуация несколько сложнее. По итогам прошлого года импортозамещение оценивается на уровне 60%. При этом, например, мощности Ишимбайского завода уже сейчас превышают потребности российского рынка, вопрос в ассортименте катализаторов. Основные проблемы связаны с нехваткой отечественных катализаторов для гидроизодепарафинизации дизельных топлив и масел, селективной очистки этилена и пропилена, гидроочистки бензина, каталитического крекинга, производства водорода, гидрокрекинга. Катализаторы гидроочистки и гидрокрекинга являются одной из проблем российской нефтеперерабатывающей промышленности в области импортозамещения. Их объем потребления составляет соответственно 3500—4000 и 1000—1500 тонн в год. Другое уязвимое направление в области нефтепереработки — это катализаторы получения зимних и арктических топлив (объем потребления — 200—250 тонн в год). Эти технологии базируются на импортных катализаторах, и быстрая замена здесь вряд ли возможна. Не все соединения, использующиеся в таких катализаторах, доступны в России.

Существуют также определенные проблемы с сырьем для производства катализаторов. В России до сих пор не налажено производство высокотехнологичных носителей требуемой чистоты и структуры, специфических цеолитов и других компонентов. Несмотря на то, что Россия занимает одно из лидирующих мест по выработке драгоценных и недрагоценных металлов и располагает фабриками по их переработке, над приготовлением металлов и их соединений для катализаторов работа практически не ведется.

Таким образом, российские производители в целом по уже имеющимся наработкам и научным заделам способны обеспечить нефтеперерабатывающую отрасль отечественными катализаторами в течении 2 – 5 лет, однако вывод новых продуктов на рынок потребует более длительного периода и серьезной поддержки как нефтяных компаний, так и государства.

УД-4-9

Исследование интенсивности массообмена в структурированных микроволокнистых катализаторах методом гидродинамического моделирования

Лопатин С., Загоруйко А.
Институт катализа им. Борескова, Новосибирск, Россия
lsa@catalysis.ru

Целью данного исследования являлось построение геометрических и математических моделей для гидродинамического моделирования картриджей на основе стекловолокнистых катализаторов (СВК) с осевым потоком, моделирование таких систем и верификация модели на основе ранее полученных экспериментальных данных [1,2]. Объектом моделирования стали структурированные каталитические картриджи двух конструкций: с простыми и гофрированными сетками (рис.1а) и только с простыми сетками (рис.1б).

Рис. 1. Структурированные картриджи со стекловолокнистым катализатором: а) с гофрированными и плоскими структурирующими сетками и б) только с плоскими сетками. Стрелки показывают направление движения потока газа

Картридж СВК состоит из подобных слоев. Для моделирования картриджа можно рассматривать не весь слой, а используя симметрию каналов, часть между верхним и нижним положениями гофрированной сетки (рис.2).

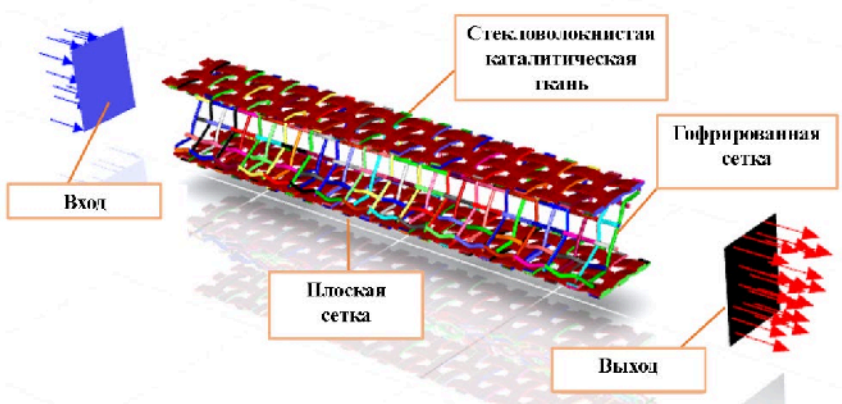


Рис. 2. Моделируемая часть канала

Моделирование проводилось для потока с температурой на входе 350°С и скоростью потока на входе в реактор 0,55 м/сек. В качестве модельной была выбрана реакция окисления толуола, содержание которого на входе было установлено на уровне

100 vppm. Расчеты проводились на основе RANS подхода (Reynolds-Averaged Navier–Stokes - осредненные по Рейнольдсу уравнения Навье-Стокса), использовалась модель турбулентности transient SST [3]. На рис.1 приведено сопоставление расчетных и экспериментальных [1,2] данных, подтверждающее высокую точность моделирования и позволяющее считать предложенную модель верифицированной.

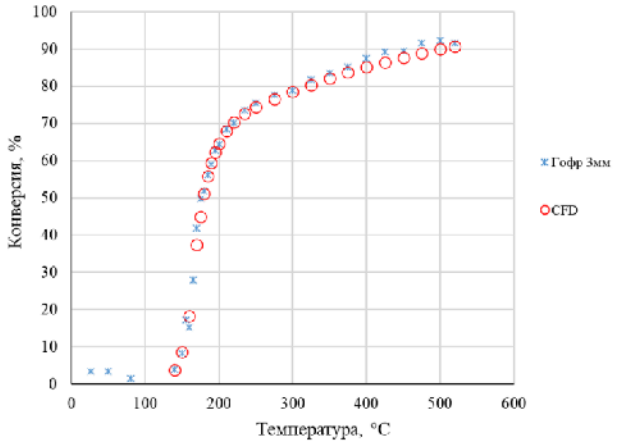


Рис.3. Зависимость расчетной и экспериментальной конверсии толуола от температуры

Также с помощью CFD моделирования были впервые теоретически объяснены необычные экспериментально обнаруженные явления, такие как двустороннего обтекания каталитической ткани с ростом омываемой поверхности (до 1.7 раза) с ростом реакционного скорости потока или наличие конвективных потоков во внутреннем объеме нитей СВК, что возможно только в случае гибкой ткани и не реализуется в случае традиционных твердых катализаторов.

Литература:

[1] Zagoruiko A., Lopatin S. Structured Glass-Fiber Catalysts Francis & Taylor group, CRC Press, 2019, 158 стр.

[2] Zagoruiko A.N., Lopatin S.A., Mikenin P.E., Pisarev D.A., Zazhigalov S.V., Baranov D.V. Novel Structured Catalytic Systems—Cartridges on the Base of Fibrous Catalysts Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. 2017. V.122. P.460-472.

[3] Lopatin S., Elyshev A. , Zagoruiko A. CFD Modelling of the Structured Cartridges with Glass-Fiber Catalysts. Chemical Engineering Research and Design. 2023, v.190, pp.255-267.

УД-4-10

Новые требования к архитектуре и структуре мембранных катализаторов для интенсификации химических реакций

Гаврилова Н.Н., Мячина М.А., Скудин В.В.
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
Gavrilova.n.n@muctr.ru

Одним из вариантов интенсификации химических реакций является применение мембранно-каталитических систем. Наиболее изученным вариантом является использование мембранного-реактора – экстрактора, в котором осуществляется селективный вывод одного из продуктов реакции, что позволяет сместить равновесие, обеспечив тем самым большую степень превращения реагентов.

В последние годы увеличилось количество публикаций по успешному использованию мембранных реакторов-контакторов в реакции углекислотной конверсии метана.

Для объяснения причины увеличения эффективности мембранных катализаторов в данной работе были проведены исследования различных мембранных катализаторов, отличающихся по составу, морфологии и архитектуре. Все образцы проходили испытания в одинаковых условиях, в режиме работы реактор-контактор в реакции углекислотной конверсии метана.

В качестве подложек использовались микрофильтрационные мембраны из α-Al_2O_3, а также подложки, модифицированные мезопористыми оксидами Al_2O_3 и $Ce_1Zr_{1-x}O_2$. В качестве катализатора использовали карбиды молибдена. Для получения каталитического слоя использовали два метода: золь-гель и химическое осаждение из газовой фазы. Для каждого образца мембранного катализатора проводились кинетические исследования в реакции углекислотной конверсии метана.

Анализ кинетических данных позволил установить, что использование мембранных катализаторов приводит к значительной интенсификации углекислотной конверсии метана (увеличение удельной каталитической активности на два порядка). Было установлено, что это наблюдается на мембранных катализаторах со средним диаметром пор менее 30 нм. Была отмечена интересная особенность, что использование мембранных катализаторов может привести также к изменению механизма реакции углекислотной конверсии метана.

В таком случае, при использовании пористых мембранных катализаторов, интенсификацию каталитической реакции на мембранном катализаторе можно объяснить изменением режима транспорта реагентов, а именно возникновением режима активированного массопереноса, вызванного тепловым скольжением,

движущей силой которого является градиент температуры в открытых поровых каналах мембранного катализатора.

Данный режим для каталитической химии интересен тем, что в его условиях возникает эффект влияния на равновесие в обратимых реакциях, который может быть достигнут благодаря изменению термодинамического состояния газов (состояние сплошности и состояние разрежения) в условиях теплового скольжения. который приводит к уменьшению вероятности столкновения молекул друг с другом. Преобладающими являются столкновения молекул со стенками пор, газ перестает рассматриваться как сплошная среда в потоке теплового скольжения, который образуется вблизи стенок пор каталитического слоя. В вязкостном потоке, который формируется по оси поровых каналов и направлен противоположную тепловому скольжению стороны, молекулы сохраняют состояние сплошности. В стационарных условиях вязкостный поток и тепловое скольжение образуют в единичных каналах циркуляционные контуры. Благодаря этой циркуляции, в углекислотной конверсии на мембранном катализаторе становится более вероятной реакция паровой газификации углеродных отложений, которая конкурирует с реакцией газификации диоксидом углерода, характерной для традиционных катализаторов, что позволяет существенно влиять на состав образующихся в ходе реакции продуктов.

Таким образом мембранные пористые катализаторы могут рассматриваться как перспективные каталитические системы для проведения конверсии легких углеводородов. А на основании анализа проведенных экспериментов на различных сериях катализаторов были сформулированы требования к структуре и архитектуре мембранных катализаторов. Средний размер пор в активном слое мембранного катализатора, должен обеспечивать разреженное состояние газов в них. Кроме того, для обеспечения активированного массопереноса необходимо создание градиента температуры в поровых каналах, соединяющих смежные части реакционного пространства реактора. В режиме контактора с «диффузионным» транспортом реагентов к каталитической поверхности интенсификация химических превращений может осуществляться при низком гидравлическом сопротивлении транспорту реакционной среды.

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

УД-4-11

Биметаллические никельсодержащие катализаторы в безводородном гидрировании ароматических соединений

Филиппов А.А., Нестеров Н.С., Насохов Д.Е., Мартьянов О.Н.
Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
philippov@catalysis.ru

На сегодняшний день развитие безводородных способов гидрирования, в которых в качестве доноров водорода используются простые органические молекулы, такие как спирты или муравьиная кислота, широко обсуждаются в научном сообществе [1]. Такой подход позволяет в значительной степени нивелировать недостатки используемого в классическом гидрировании молекулярного водорода, к которым, прежде всего, относятся высокая коррозионная активность, взрывоопасность и горючесть. Кроме того, важным преимуществом использования низших алифатических спиртов и муравьиной кислоты является то, что эти вещества могут быть сравнительно легко получены из растительной биомассы [2].

Одним из перспективных направлений применения процессов безводородного гидрирования является восстановительная конверсия ароматических соединений, в т.ч. содержащих гетероатомы [3]. Как известно, восстановительный разрыв связей углерод-гетероатом находит широкое применение, в таких востребованных областях химической технологии, как переработка тяжелых нефтяных фракций, содержащих значительное количество серы, азота и кислорода [4], конверсия растительной биомассы, а именно нерегулярного высомолекулярного компонента – лигнина, в составе которого представлено большое количество ароматических колец и кислородных функций [5]. В связи с этим изучение и разработка эффективных процессов безводородной дearоматизации и деоксигенации различных, в т.ч. гетероатомных ароматических соединений приобретает в последнее время все большую актуальность.

В качестве катализаторов безводородного гидрирования по аналогии с классическими процессами гидрирования большую популярность завоёвывают системы на основе Ni [6], отличающиеся доступностью и низкой ценой по сравнению с благородными металлами. Вместе с этим для монометаллических никелевых катализаторов часто характерна низкая селективность в процессах безводородного гидрировании. Так, например, было показано, что в 2-пропаноле в присутствии Ni/Al_2O_3 деоксигенация и дearоматизация бензофурана и фенольных соединений происходят параллельно, при этом образующиеся в результате восстановления ароматического кольца простые эфиры или спирты остаются стабильными [7,8].

Одним из перспективных способов повышения селективности безводородного гидрирования является использование биметаллических Ni-содержащих систем, при этом второй компонент может не только оказывать влияние на направление процесса, но и повышать дисперсность и стабильность активного компонента, а также

способствовать снижению температуры восстановления никеля из оксидной фазы [9,10]. Вместе с этим нужно учитывать, что использование спиртов в качестве доноров водорода вместо H_2, будет также оказывать существенное влияние на механизм восстановления фенольных соединений, поскольку кислородсодержащие молекулы-доноры и образующиеся из них продукты могут принимать участие в конкурентной адсорбции на поверхности катализатора или взаимодействовать с акцепторами водорода и продуктами их превращений [9,11].

В докладе будут представлены полученные нами оригинальные результаты сравнительного исследования процессов безводородного гидрирования с участием C_1-C_3 спиртов и кислородсодержащих ароматических соединений (анизол, гваякол и бензофуран) в присутствии монометаллических Ni-содержащих катализаторов и биметаллических катализаторов, содержащих никель-медный и никель-кобальтовый активный компонент.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 24-13-00208.

Литература:

[1] Zhang J. // Green Energy Environ. 2018. V. 3, P. 328–334.
[2] Schubert T. // Biofuels, Bioprod. Biorefining. 2020. V. 14. P. 845–878.
[3] Gilkey M.J., Xu B. // ACS Catal. 2016. V. 6. P. 1420–1436.
[4] Zuo P., Qu S., Shen W. // J. Energy Chem. 2019. V 34. 186–207.
[5] Scholze B., Meier D. // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2001. V. 60. P. 41–54.
[6] Ambursa M.M., Juan J.C., Yahaya Y., Taufiq-Yap Y.H., Lin Y.C., Lee H.V. // Renew. Sustain. Energy Rev. 2021. V. 138. P. 110667.
[7] Philippov A.A., Nesterov N.S., Pakharukova V.P., Martyanov O.N. // Appl. Catal. A Gen. 2022. V. 643. P. 118792.
[8] Nesterov N.S., Pakharukova V.P., Philippov A.A., Prosvirin I.P., Shalygin A.S., Martyanov O.N. // Molecules. 2023. V. 28. P. 7041.
[9] Philippov A., Nesterov N., Pakharukova V., Kozhevnikov I., Martyanov O. // Catalysts. 2022. V. 12. P. 1307.
[10] Philippov A., Nesterov N., Martyanov O. // Catalysts. 2022. V. 12. P. 1655.
[11] 1 Nesterov N., Philippov A., Pakharukova V., Gerasimov E., Yakushkin S., Martyanov O.N. // Chinese J. Catal. 2024. V. 58. P. 168–179.

УД-4-12

Ni-фосфидные катализаторы на композитных Al_2O_3-цеолит носителях для процесса гидроконверсии метилпальмитата

Шаманаев И.В.[1], Власова Е.Н.[1], Цаплин Д.Е.[2,3], Пахарукова В.П.[1], Герасимов Е.Ю.[1], Яковлев И.В.[1], Федоров А.Ю.[1], Максимов А.Л.[2,3], Бухтиярова Г.А.[1]

1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

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

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

i.v.shamanaev@catalysis.ru

Процесс гидродеоксигенации (ГДО) непищевых масел, животных жиров и других типов сырья на основе жирных кислот позволяет получить н-алканы. Для этого используются сульфидные Ni(Co)MoS/Al_2O_3 катализаторы. ГДО проводится при 270–350 °C и давлении водорода 3–7 МПа. Так как природные жирные кислоты в основном состоят из С18 углеводородных остатков, продукты ГДО – это н-С18 и н-С17 углеводороды, которые обладают высокими температурами застывания. Поэтому в промышленности используется двухстадийная схема гидроконверсии (ГК) масел – первая стадия – ГДО, вторая стадия – гидроизомеризация/гидрокрекинг, для которой необходима очистка от серосодержащих соединений, так как в ней используются катализаторы на основе благородных металлов [1,2]. Поиск активных катализаторов совместной ГДО-гидроизомеризации/гидрокрекинга является перспективным направлением для одностадийного получения высококачественных моторных топлив (дизельного топлива, биоавиакеросина, биобензинов) из возобновляемого сырья.

Фосфиды Ni проявляют высокую активность в ГДО эфиров жирных кислот. В литературе есть попытки получения Ni-фосфидных катализаторов на чистых цеолитных носителях (SAPO-11, ZSM-5) [3]. Однако, чаще всего используется метод восстановления нанесённых Ni и P предшественников, а также нет работ, посвящённых исследованию Ni_2P катализаторов на композитных носителях Al_2O_3-цеолит.

Цель данной работы – исследование Ni_2P/Al_2O_3-цеолит катализаторов (цеолит: SAPO-11, ZSM-5, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-12), приготовленных методом фосфидирования PPh_3 металлических Ni/Al_2O_3-цеолит предшественников и сравнение их в ГК модельного соединения – метилпальмитата ($C_{15}H_{31}COOCH_3$ – МП).

Композитные носители готовили методом смешения предшественника оксида алюминия (“Disperal 20” или “Pural SB”) с порошком цеолита (30%) с последующей пептизацией HNO_3 и экструзией. Из экструдатов готовили фракцию 0.25–0.5 мм, на которую наносили Ni методом пропитки по влагоёмкости из раствора $Ni(OAc)_2$ с последующей сушкой (110 °C) и прокаливанием (400 °C). Количество нанесённого Ni составляло 4–5%. Прокалённые образцы восстанавливали в проточном каталитическом реакторе и затем проводили фосфидирование раствором 2% PPh_3 в додекане (250 °C).

УД-4-12

Полученные Ni_2P/Al_2O_3-цеолит катализаторы были охарактеризованы методами химического анализа (АЭС-ИСП), адсорбции N_2, H_2-ТПВ, NH_3-ТПД, РФА, ПЭМ, РФЭС, ^{27}Al и ^{31}P MAS ЯМР. ГК МП проводили непосредственно после фосфидирования при 290–340 °C, 2 МПа, H_2/сырьё = 600 $Нсм^3/см^3$, ОСПС = 5.3 $ч^{-1}$.

Методами РФА и ПЭМ подтверждено формирование частиц Ni_2P на поверхности всех носителей. Размер частиц лежит в основном в диапазоне 1–20 нм, но встречаются единичные частицы с размерами до 50 нм, что отражается на размерах ОКР – до 40-50 нм. Данные ЭДС-картирования показали, что частицы Ni_2P локализуются как на поверхности Al_2O_3, так и на поверхности цеолитного компонента, однако на цеолите частицы находятся в высокодисперсном состоянии (<3 нм). Данные РФЭС и ^{27}Al MAS ЯМР показали отсутствие сильного взаимодействия P с Al_2O_3.

На Рис. 1 приведены селективности продуктов ГК МП при 340 °C для исследованных катализаторов. Конверсия МП и О-содержащих соединений во всех случаях составляет 100%. Основными продуктами в присутствии Ni_2P/Al_2O_3-SAPO-11 катализаторов являются изо- и н-С15 и С16 алканы. Селективность по изо-алканам составляет 62-77%. В присутствии образцов с ZSM-цеолитами наблюдается высокая селективность по продуктам крекинга С5-С9 (55-100%). При этом образуется различное количество изо-алканов в зависимости от типа цеолита (от 31 до 57% изо-С5-С9).

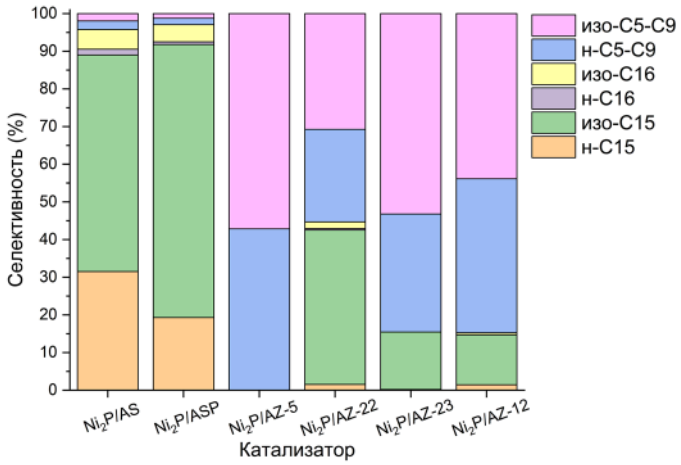


Рис. 1. Селективность по продуктам ГК МП в присутствии Ni_2P/Al_2O_3-цеолит катализаторов (с "Disperal 20": AS – SAPO-11, AZ-5 – ZSM-5, AZ-22 – ZSM-22, AZ-23 – ZSM-23, AZ-12 – ZSM-12; с "Pural SB": ASP – SAPO-11). T = 340 °C, P = 2 МПа, H_2/сырьё = 600 $Нсм^3/см^3$, ОСПС = 5.3 $ч^{-1}$.

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] Yeletsky P.M., Kukushkin R.G., Yakovlev V.A., Chen B.H. // Fuel. 2020. V. 278. P. 118255.
[2] Song M., Zhang X., Chen Y., Zhang Q., Chen L., Liu J., Ma L. // Energy. 2023. V. 283. P. 129107.
[3] Shamanaev I.V., Vlasova E.N., Scherbakova A.M., Pakharukova V. P., Gerasimov E.Y., Yakovlev I.V., Bukhtiyarova G.A. // Microporous and Mesoporous Materials. 2023. V. 359. P. 112667.

УД-4-13

Катализаторы Ni/$LaCeO_x$ для углекислотной конверсии метана: влияние модифицирующей добавки Y_2O_3

Путаненко П.К., Дорофеева Н.В., Мухнурова Ю.А., Сергеев В.А., Водянкина О.В.
Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия
putanenko.p@mail.ru

Ni-содержащие катализаторы активно изучаются в процессах риформинга этанола и метана благодаря высокой активности и низкой стоимости по сравнению с катализаторами на основе благородных металлов. Широкое использование Ni-содержащих катализаторов в процессах, протекающих при высоких температурах, в том числе углекислотной конверсии метана (УКМ), ограничено быстрой дезактивацией катализаторов по причине накопления продуктов углеотложения (ПУ) и спекания частиц Ni. Увеличение срока службы катализаторов может быть достигнуто нанесением активного компонента на носители, обладающие окислительными или основными свойствами и способствующие быстрому окислению ПУ [1, 2, 3]. Перспективными носителями, а также модификаторами инертных носителей, являются MgO, La_2O_3, Sm_2O_3, Y_2O_3 и др. Ранее в работах [1, 2] показано, что перспективными носителями для снижения закоксовывания являются смешанные оксиды $Ce_{1-x}La_xO_{2-\delta}$ со структурой флюорита, силу основных центров и концентрацию которых можно регулировать соотношением La/Ce либо введением других ионов, в том числе иттрия.

В данной работе исследованы структура и функциональные свойства поверхности катализаторов на основе тройных оксидов La_2O_3-CeO_2-Y_2O_3 с мольным соотношением La/Ce=1, различающихся содержанием Y_2O_3: 1 – 10 мол.% Y. Синтез носителей проводили цитратным методом. Активный компонент в количестве 10 мас.% наносили методом пропитки по влагоемкости носителей раствором $Ni(NO_3)_2$ (WI серия) или добавлением прекурсора непосредственно на стадии синтеза носителей (one-pot серия). Структура и поверхностные свойства носителей и катализаторов охарактеризованы комплексом физико-химических методов: РФА, ТПВ-H_2, ТПД-CO_2, КР-спектроскопии, СЭМ. Для полученных систем проведено исследование каталитических свойств в УКМ в температурном диапазоне 400–800 °C, а также оценка стабильности при 650 °C. Отработанные катализаторы охарактеризованы методами СТА и КР-спектроскопии для определения количества и структуры ПУ.

Цитратный синтез смешанных оксидов La_2O_3-CeO_2-Y_2O_3 позволяет получить твердые растворы со структурой флюорита и параметрами решетки 5,57–5,55 Å. Пропитка носителей раствором нитрата никеля приводит к образованию фазы NiO с размерами ОКР от 13 до 20 нм, при этом параметры решетки флюоритоподобной фазы меняются незначительно. Для образца NiO/$La_{0,45}Ce_{0,45}Y_{0,1}O_x$ (WI) обнаружено увеличение параметра решетки оксида никеля до 4,178 Å, что может быть вызвано частичным

внедрением Y^{3+} в решетку NiO. В случае предшественника катализатора аналогичного состава NiO-$La_{0,45}Ce_{0,45}Y_{0,1}O_x$ (one-pot) эффект расширения решетки NiO выражен более явно (*a* = 4,183 Å). Кроме того, способ введения активного компонента оказывает влияние на степень взаимодействия с носителем, что приводит к повышению температуры восстановления NiO с 368 до 416 °C по результатам ТПВ-H_2.

Введение 1-5 мол.% иттрия в носитель позволяет получить катализаторы УКМ с близкой активностью во всем диапазоне температур и соотношением продуктов H_2/CO=0,9-1 от 600 до 800 °C. Для катализатора Ni/$La_{0,45}Ce_{0,45}Y_{0,1}O_x$ (WI), содержащего 10 мол.% Y, конверсия CH_4 и CO_2 достигает максимальных значений 80-90 % в диапазоне 700-800 °C, соотношение H_2/CO близко к 1. При 650 °C в течение 8 ч катализаторы серии WI демонстрируют близкие значения конверсии CH_4 (ок. 50%), однако катализатор состава Ni/$La_{0,495}Ce_{0,495}Y_{0,01}O_x$ показал бóльшую стабильность (снижение конверсий реагентов и H_2/CO < 7 отн.%). Образцы серии one-pot демонстрируют бóльшую стабильность по сравнению с серией WI при тех же значениях конверсий CH_4.

Для отработанных катализаторов установлено образование ПУ преимущественно в виде углеродных нанотрубок. Введение модификатора в количестве 1 мол.% (Ni/$La_{0,495}Ce_{0,495}Y_{0,01}O_x$) при приготовлении катализаторов пропиткой по влагоемкости позволяет снизить количество ПУ с 55,5 до 35,2 мас.% при сопоставимых конверсиях метана в течение 8 часов работы катализаторов. Для образца с высоким содержанием иттрия Ni/$La_{0,45}Ce_{0,45}Y_{0,1}O_x$ (WI) помимо углеродных нанотрубок установлено формирование аморфного углерода и углерода с луковичной структурой. Для серии one-pot содержание ПУ не превышает 10 мас.%.

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

Литература:

[1] Grabchenko M., Pantaleo G., Puleo F., et al. // Catalysis Today. 2021. V.382. P. 71-81.
[2] Putanenko P.K., Dorofeeva N.V., Kharlamova T.S., et al. //Materials. 2023. V. 16. P. 7701.
[3] Pakhare D., Spivey J. // Chemical Society Reviews. 2014. V.43. P. 7813-7837.

УД-4-14

Применение материалов, генерируемых импульсной лазерной абляцией, как катализаторов для окислительных и фотоокислительных процессов

Водянкина О.В., Фахрутдинова Е.Д., Реутова О.А., Харламова Т.С., Торбина В.В., Светличный В.А.
Томский государственный университет, Томск, Россия
vodyankina_o@mail.ru

Современная наука и техника позволяют проводить химические процессы в природоподобных условиях. К таким процессам можно отнести фотокатализ, как альтернативный путь, который важен с точки зрения подходов «зеленой химии», «дружелюбный» к окружающей среде и человеку. Быстро развивающиеся фотокаталитические исследования, в основном, направлены на процессы очистки сточных вод, фотокаталитическое выделение водорода и фотовосстановление CO_2. В настоящее время перспективным направлением разработки новых композитов является селективное фотоокисление органических соединений в ценные продукты под действием видимого света.

В настоящей работе будут обсуждаться фотокаталитические композиции на основе темного TiO_2, полученные методом импульсной лазерной абляции (ИЛА). Дефектная структура темного TiO_2, включающая кислородные вакансии и межузельные ионы Ti^{3+}/Ti^{4+}, позволяет повысить эффективность фотокаталитического процесса в видимом свете. В докладе будут представлены результаты получения темного TiO_2, легированного наночастицами Pt, Cu, NiO_x и CoO_x, для процессов выделения H_2, окисления NH_3, фотодеградации красителей. Биметаллические наночастицы Au-Pt и Pd-Bi, полученные методом ИЛА, будут представлены в качестве катализаторов селективного окисления/фотоокисления 5-гидроксиметилфурфурола, глицерина в ценные продукты.

Для приготовления темного TiO_2 и металлооксидных композитов на основе темного TiO_2 был использован метод импульсной лазерной абляции. Металлическую мишень Ti облучали лазером Nd:YAG (1064 нм, 7 нс, 150 мДж, 20 Гц) в жидкости для образования суспензии металл/оксид с последующей сушкой и прокаливанием. Для получения наночастиц Pt, Cu, NiOx и CoOx, а также биметаллических наночастиц Au-Pt и Pd-Bi использовали соответствующие мишени или подходы со смешиванием индивидуальных суспензий с необходимым элементным и фазовым составом. Полученные композиты были исследованы рядом физико-химических методов, таких как РФА, РФЭС, ИК спектроскопия, УФ-ВиД спектроскопия, КР -спектроскопия, ПЭМ ВР и др.

В настоящем докладе будут представлены последние научные результаты, полученные с использованием композитов на основе темного TiO_2 в качестве

катализаторов важных каталитических процессов. В рамках обзора опубликованных в мировой литературе работ в области создания Au-содержащих катализаторов методом ИЛА для различных каталитических/фотокаталитических применений [1] будут представлены результаты каталитической активности для биметаллических Pd-Au PLA-катализаторов при окислении 5-гидроксиметилфурфурола в фурандикарбоновую кислоту [2]. Также будут представлены примеры успешного применения композитов на основе темного TiO_2, полученных из PLA, модифицированных наночастицами Pt, CuOx, NiOx, CoOx, в качестве фотокатализаторов процесса выделения водорода [3,4] с описанием подходов к получению. В качестве перспективных процессов будет показано применение силикатной системы висмута PLA в селективном окислении глицерина, 5-ГМФ под действием видимого света [5, 6]. Композит, включающий НЧ Pd-Bi, полученные из ПЛА, и UiO-66, был изучен как перспективный катализатор каскадного превращения глицерина в молочную кислоту [7].

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

Литература:

[1] D. Goncharova, M. Salaev, A. Volokitina, O. Magaev, V. Svetlichnyi, O. Vodyankina, // Materials Today Chemistry 2023. V. 33, P. 101709.
[2] K.L. Timofeev, T.S. Kharlamova, D.M. Ezhov, V.A. Svetlichnyi, O.V. Vodyankina, // Applied Catalysis A: Gen. 2023. V. 656, P. 119121.
[3] E. Fakhrutdinova, O. Reutova, L. Maliy, T.S. Kharlamova, O. Vodyankina, V. Svetlichnyi, // Materials 2022, V.15(21), P. 7413
[4] E.D. Fakhrutdinova, A.V. Shabalina, M.A. Gerasimova, A.L. Nemoykina, O.V. Vodyankina , V.A. Svetlichnyi, // Materials 2020, V. 13, P.2054.
[5] A.V. Shabalina, A.G. Golubovskaya, E.D. Fakhrutdinova, S.A. Kulinich, O.V. Vodyankina, V.A. Svetlichyi, // Nanomaterials 2022, V. 12, P. 4101.
[6] S.A. Ten, M.D. Kurmanova, K. Kurmanbayeva, V.V. Torbina, O.A. Stonkus, O.V. Vodyankina, // Applied Catalysis A: Gen. 2024, V. 674, P. 119603.
[7] Alexandra G. Golubovskaya, Daria A. Goncharova, Elena D. Fakhrutdinova, Tamara S. Kharlamova, Olga V. Vodyankina, Valery A. Svetlichnyi // MatChemPhys, 2024, V. 314, P. 128800.

УД-4-15

Моноатомные клатрохелатные катализаторы и гибридные органо-неорганические каталитические материалы на их основе для получения высокочистого водорода, синтез-газа и ряда важных продуктов современной химической технологии

Волошин Я.З.[1,2,3], Дудкин С.В.[2], Бузник В.М.[1], Дедов А.Г.[1,3,4]
1 – Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
2 – Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия
3 – Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина, Москва, Россия
4 – Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия
voloshin@igic.ras.ru; voloshin@ineos.ac.ru

Клатрохелаты металлов и функциональные органо-неорганические материалы на их основе являются перспективными катализаторами получения высокочистого водорода и синтез-газа [1]. Полиароматические клатрохелаты *d*-металлов, адсорбированные на углеродных материалах [2–6], являются эффективными электрокатализаторами реакции выделения водорода $2H^+/H_2$, в том числе в электролизерах воды. Их характеристики аналогичны таковым наилучших молекулярных и неплатиновых твердотельных катализаторов, а электрокаталитическая активность зависит от числа терминальных полиароматических групп в молекуле. Использование углеродных материалов с большой площадью поверхности для их эффективной иммобилизации позволило существенно повысить активность гибридных катодных материалов. В случае реакции углекислотной конверсии метана в синтез-газ стехиометрии CO/H_2 1:1 [7,8], клатрохелаты металлов с терминальными полярными группами являются одноатомными прекатализаторами, каждый из каталитически-активных металлоцентров которых инкапсулирован макробициклическим лигандом. Выбор последних позволил эффективно иммобилизовать комплексы на поверхность высокопористого керамического материала как подложки и увеличить поверхностную концентрацию каталитически-активных металлоцентров (а, следовательно, и таковую гибридных органо-неорганических материалов). Установлено [9], что гибридные фталоцианинатопсевдоклатрохелаты 3d-металлов являются эффективными гомогенными катализаторами окисления циклогексана в смесь циклогексанола и циклогексанона, а также фотокаталитического окисления тиоанизола в сульфоксид и сульфон. Новые одноатомные катализаторы – производные *3d*-биометаллов – соответствуют основным принципам «зеленой химии» и «экономии атомов».

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 24-13-00230.

Литература:
[1] Voloshin Y.Z., Buznik V.M., Dedov A.G. // *Pure & Appl. Chem*., 2020, V. 92, P. 1159 (a review).

[2] Voloshin Y.Z., Dedov A.G. et al. // *Int.J.Hydr.Energy,* 2017, V. 42, P. 27894.
[3] Voloshin Y.Z., Dedov A.G. et al. // *Electrochim. Acta,* 2018, V. 269, P. 590.
[4] Voloshin Y.Z., Dedov A.G. et al. // *J. Electrochem. Soc*., 2019, V. 166, P. H598.
[5] Voloshin Y.Z., Dedov A.G. et al. // Int.J.Hydr.Energy, 2020, V. 45, P. 26206.
[6] Voloshin Y.Z., Dedov A.G. et al. // *Mendeleev Commun*., 2021, V. 31, P. 20.
[7] Dedov A.G., Voloshin Y.Z., Buznik V.M. et al. // *Mendeleev Commun*., 2019, V. 29, P. 669.
[8] Чуприн А.С., Волошин Я.З., Бузник В.М., Дедов А.Г. и др. // *Кин. и кат.,* 2022, Т. 63, С. 122.
[9] Voloshin Y.Z., Dudkin S.V. et al. // *Molecules*., 2021, V. 26, P. 336.

УД-4-16

Регрессионный анализ в синтезе горением Ni/Al_2O_3 катализаторов для разложения метана с использованием лимонной кислоты в качестве топлива

Курмашов П.Б., Гудыма Т.С., Баннов А.Г.
Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия
Bannov.alexander@gmail.com

Переработка углеводородов ряда C_1-C_4 с получением CO_x-нейтрального водорода представляет значительный интерес для исследователей и промышленности. Часто для получения достаточно больших выходов продуктов по реакции приведенной ниже [1], требуется использование Ni-содержащих катализаторов.

$$C_nH_m \rightarrow nC + 0{,}5H_2,\ \Delta H^0_{CH4} = 75{,}6\ кДж/моль.$$

Важным этапом в разработке подобных процессов для промышленности является оптимизация синтеза катализатора. В данной работе рассматривается синтез катализатора Ni/Al_2O_3 методом горения растворов (solution combustion synthesis, SCS) с использованием лимонной кислоты в качестве топлива. Подобный метод заключается в смешении нитрата никеля с топливом с последующим инициированием самоподдерживающейся реакции горения. Основной задачей работы являлась оптимизация синтеза при инициировании горения смеси в муфельной печи с использованием регрессионного анализа. Полученные катализаторы исследовали с использованием рентгенофазового анализа, просвечивающей электронной микроскопии, растровой электронной микроскопии, низкотемпературной адсорбции азота и др.

Синтезированные образцы катализатора были исследованы на проточной каталитической установке при 550°C и давлении 1 атм. По результатам каталитических реакций было определено оптимальное соотношение коэффициента избытка топлива для рассматриваемых систем катализатора, который обеспечивает максимальную каталитическую активность катализатора в реакции разложения метана на водород и нановолокнистый углерод. Было установлено, что несгоревшее топливо приводит к восстановлению оксидной фазы катализатора и исключает стадию предварительного восстановления водородом.

Другим положительным эффектом является функционализация углеродного материала, получаемого пиролизом метана, поскольку несгоревшее топливо (в данном случае, лимонная кислота) при разложении приводит к образованию ряда функциональных групп. Данный эффект полезен для ряда применений (например, для газовой сенсорики) и позволяет исключить постобработку углеродных нановолокон для создания газовых сенсоров.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Госзадания Министерства науки и высшего образования (код FSUN-2023-0008).

Литература:

[1] Synthesis of Ni-based catalysts by hexamethylenetetramine-nitrates solution combustion method for co-production of hydrogen and nanofibrous carbon from methane / D. G. Kuvshinov, P. B. Kurmashov, A. G. Bannov, M. V. Popov, G. G. Kuvshinov // International Journal of Hydrogen Energy. - 2019. - Vol. 44, iIss. 31. - P. 16271-16286. - DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.04.179.

УД-4-17

Формирование и свойства катализаторов на основе аморфных металлических наночастиц

Гуревич С.А.[1], Явсин Д.А.[1], Ростовщикова Т.Н.[2]
1 – ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, С. Петербург, Россия
2 – Хим. факультет МГУ им М.В. Ломоносова, Москва, Россия
gurevich@quantel.ioffe.ru

Катализаторы с нанесенными аморфными наночастицами чистых металлов, включая Pt, Pd, Ni, Co, Cu, и др., а также сплавов, например, Mo-Ni, Mo-Co и др. изготавливались методом лазерного электродиспергирования (ЛЭД) [1]. В процессе ЛЭД наночастицы формируются в особо чистых условиях - в вакууме, при воздействии импульсов лазерного излучения на поверхность металлических мишеней. Обсуждается механизм формирования наночастиц, который реализуется в несколько стадий, включая плавление поверхности мишени, испарения металла, оптический пробой паров с формированием плазмы. С расплавленной поверхности металла, в результате ее неустойчивости, в плазму, помимо паров, инжектируются субмикронные капли металла. Как показано в [1], эти капли заряжаются в плазме и каскадным образом делятся до капель нанометрового размера. Чрезвычайно быстрое остывание этих капель (со скоростью 10^9 К/с) приводит к образованию наночастиц с сильно разупорядоченной структурой (аморфных). Результаты просвечивающей электронной микроскопии и дифракции электронов показывают, что образовавшиеся наночастицы имеют аморфную структуру. В методе ЛЭД размер металлических наночастиц определяется только типом металла (варьируется в пределах 2-5 нм), при этом дисперсия размеров не превышает 20%, т.е. частицы можно считать монодисперсными. Экспериментально было обнаружено необычное свойство аморфных наночастиц – они обладают высокой (по сравнению с кристаллическими) стабильностью по отношению к агрегации, благодаря чему частицы, полученные методом ЛЭД, сохраняют размеры и форму даже в покрытиях высокой плотности и при повышенных температурах (до 900 К для НЧ Pt).

Метод ЛЭД применялся для изготовления катализаторов, при этом аморфные металлические наночастицы наносились на поверхность различных носителей, включая Al_2O_3, SiO_2, углерод (Сибунит), цеолиты. Загрузка металла контролировалась временем нанесения (скорость нанесения предварительно калибровалась) и не зависела от свойств носителя. Важная особенность метода ЛЭД, как физического метода нанесения, состоит в том, что, в отличие от химических методов, наночастицы преимущественно осаждаются на «внешнюю» поверхность носителя, мало проникая в поры. Это обстоятельство способствует улучшенному контакту активной фазы катализатора с реагентами.

Изготовленные катализаторы тестировались в целом ряде процессов, включая гидрирование двойной C=C связи и селективное гидрирование тройной связи (ацетилен) [2], окисление CO [3,4], кросс-сочетание [5] и т.д. Во всех исследованных процессах, при

использовании разных металлов и носителей, проявлялась одна общая закономерность – максимум удельной активности катализаторов ЛЭД достигался при чрезвычайно малой загрузке металлов, в диапазоне от 0,01 до 0,001 % вес., что соответствует плотности покрытия поверхности носителя около 1 монослоя (1М) частиц. При этом удельная активность достигала величин порядка 10^6 $М_{прод}/М_{мет}$·ч, что на порядки превышает активность как промышленных, так и лучших экспериментальных катализаторов, полученных по стандартным технологиям. Показано также, что в ряде случаев, благодаря повышенной стабильности аморфных наночастиц по отношению к агрегации, катализаторы ЛЭД обеспечивали длительный срок службы при повышенных температурах [4].

Анализ показывает, что преимущества катализаторов ЛЭД в части удельной активности и стабильности обусловлены не только аморфной структурой частиц и характерной для данного метода организацией частиц на поверхности носителя, но также обеспечиваются специфическими зарядовыми эффектами, возникающими в покрытиях с плотностью частиц ≤ 1М. Рассматриваются результаты экспериментов, которые указывают на существенное влияние зарядовых эффектов в системе наночастиц на их каталитические свойства. Приводятся также результаты расчетов, показывающие, что в системе близкорасположенных металлических наночастиц, из-за туннельных переходов электронов между частицами, значительная доля частиц оказывается заряженной. В окрестности заряженных частиц возникают электрические поля напряженностью до 10^7 В/см, которые оказывают значительное влияние на ход каталитических процессов.

Таким образом, катализаторы на основе аморфных металлических наночастиц, полученные методом ЛЭД, представляют собой особый тип нанесенных (корочковых) катализаторов, обладающий целым рядом полезных свойств. Катализаторы ЛЭД, обладающие высокой удельной активностью, могут быть особенно востребованы в процессах, где качестве активной фазы используются дорогостоящие благородные металлы. В докладе обсуждается возможность масштабирования метода ЛЭД для промышленного производства катализаторов.

Благодарности: работа выполнена в рамках темы государственного задания ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН № 0040-2019-0010, а также темы № АААА-А21-121011590090-7 МГУ имени М.В. Ломоносова.

Литература:

[1] Kozhevin V.M., Yavsin D.A., Gurevich S.A., et.al. // J. Vac. Sci. Technol. 2000. V.18. P. 1402-1405.
[2] RostovshchikovaT.N., Smirnov V.V., Gurevich S.A., et.al. // Catal. Today, 2005. V.105. P. 344 – 349.
[3] Шилина М.И., Кротова И.Н., Гуревич С.А., Явсин Д.А., Ростовщикова Т.Н. et.al. // Изв. АН, сер. хим., 2023. Т.72. С. 1518 – 1532.
[4] Rostovshchikova T.N., Shilina M.I., Gurevich S.A., Yavsin D.A., Veselov G.B., Stoyanovskii V.O., Vedyagin A.A. // Materials. 2023. V.16. ArtNo: #3501.
[5] Schmidt A.F., Kurokhtina A.A., Larina E.V., Lagoda N.A., Gurevich S.A., Yavsin D.A., Krotova I.N., Zelikman V.M., Rostovshchikova T.N., Tarkhanova I.G. // Mendeleev Commun. 2023. V.33. P. 177 – 179.

УД-4-18

Металл-силикатные композиты на основе наносвитков состава $(Mg_{1-x}Me_x)_3Si_2O_5(OH)_4$ (*Me* = Ni, Co) в качестве катализаторов гидрирования фенилацетилена

Иванова А.А.[1], Красилин А.А.[1], Кустов Л.М.[2], Томкович М.В.[1], Храпова Е.К.[1], Шувалова Е.В.[2]

1 – ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия

2 – ИОХ РАН, Москва, Россия

ikrasilin@mail.ioffe.ru

Слои гидросиликатов с общей химической формулой $Me_3Si_2O_5(OH)_4$ (*Me* – ион металла) со структурой хризотила склонны к самопроизвольному изгибу и сворачиванию с образованием многостенных нанотрубок и наносвитков. Сворачивание происходит в основном благодаря размерному несоответствию между металл-кислородным и кремний-кислородным подслоями в структуре и зависит от катионного состава [1]. Внешний и внутренний диаметры получающихся частиц при этом составляют 30–50 нм и 5–10 нм, соответственно, что обуславливает их высокую удельную площадь поверхности, достигающую 300 $м^2/г$. Последующая модификация наносвитков гидросиликатов открывает перспективы их использования в качестве адсорбентов [2], магнитных материалов [3] и катализаторов [4].

Катализаторы на основе наносвитков состава $(Mg_{1-x}Me_x)_3Si_2O_5(OH)_4$ (*Me* = Ni, Co; x = 0.1, 0.5) готовились в несколько этапов: 1) получение осадков при взаимодействии растворов хлоридов металлов с раствором Na_2SiO_3; 2) гидротермальная обработка осадков в растворах NaOH или Na_2SO_3 [5]; 3) термическая обработка продуктов в $Ar–H_2$ смеси при 550 °C. В результате ионы Ni и Co в наносвитках восстанавливались до металлов и образовывали наночастицы с размером кристаллита 7–8 нм (по данным рентгеновской дифракции) на поверхности и в объёме матрицы. Нанотубулярная морфология при этом сохранялась.

Гидрирование проводили в стальном автоклаве объемом 100 мл при перемешивании с устройством для отбора проб под давлением. Температура 120°C, давление водорода 15 атм. Реакционная смесь: фенилацетилен 2 ммоль, катализатор 50 мг, этанол 20 мл. Для расчета конверсии и селективности использовали внутренний стандарт – декан.

Наибольшую активность проявили катализаторы с высоким содержанием никеля (рис. 1). Увеличение содержания никеля также в большей степени оказывало влияние на скорость протекания реакции гидрирования, чем в случае увеличения содержания кобальта.

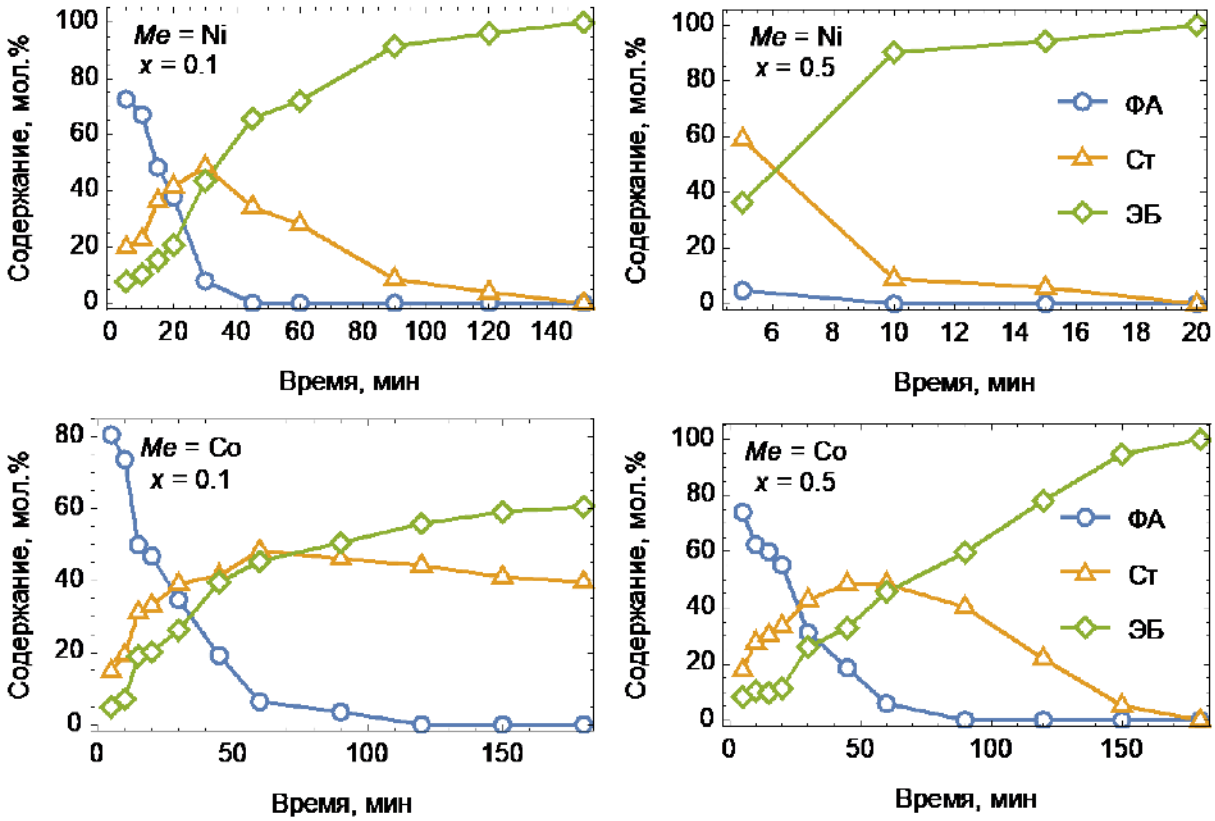


Рис. 1. Составы реакционных смесей. ФА – фенилацетилен, Ст – стирол, ЭБ – этилбензол

Литература:

[1] Krasilin A.A., Khrapova E.K., Maslennikova T.P. // Crystals. 2020. V.10. P. 654.
[2] Krasilin A.A. et al. // Appl. Clay Sci. 2019. V.73. P. 1-11.
[3] Ankudinov et al. // Ferroelectrics. 2023. V.604. Iss.1. P. 1-7.
[4] Khrapova E.K. et al. // ChemNanoMat. 2021. V.7. Iss.3. P. 257-269.
[5] Храпова Е.К., Козлов Д.А., Красилин А.А. // ЖНХ. 2022. Т.67. №6. С. 770-781.

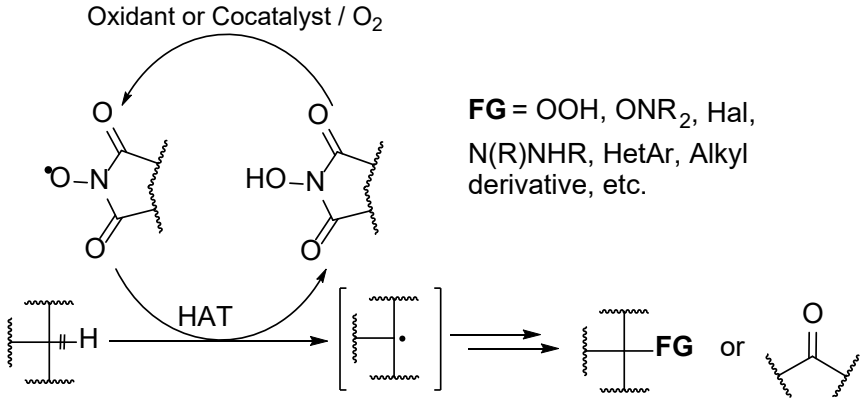
УД-4-19

Редокс-органокатализ *N*-гидроксиимидами в органическом синтезе

Крылов И.Б., Будников А.С., Лопатьева Е.Р., Лапшин Д.А., Шевченко М.И., Монин Ф.К., Терентьев А.О.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук, Москва, Россия
krylovigor@yandex.ru

N-гидроксиимиды являются одними из наиболее широко применяемых редокс-органокатализаторов для селективной свободнорадикальной CH-функционализации органических соединений [1]. В мягких окислительных условиях они образуют имид-N-оксильные радикалы, высокоэффективные в процессах отщепления атома водорода с разрывом связи C–H:



В докладе будут рассмотрены последние достижения коллектива в области применения N-гидроксиимидов в процессах селективной CH-функционализации. Обнаружено, что наноразмерный фотокатализатор TiO_2, обычно требующий УФ облучения из-за большой величины запрещенной зоны, активен в генерировании имид-N-оксильных и других O-центрированных радикалов при комнатной температуре под действием видимого света за счет взаимодействия предшественника радикала с поверхностью TiO_2. Продемонстрировано применение такого рода фотокаталитических систем в процессах CH-пероксидирования [2,3] и окислительного C-C сочетания [4].

Благодарности: Работа ведется при финансовой поддержке РНФ, проект № 24-43-00111.

Литература:

[1] Tretyakov E.V., Ovcharenko V.I., Terent'ev A.O., Krylov I.B., Magdesieva T.V., Mazhukin D.G., Gritsan N.P. // Russ. Chem. Rev. 2022. T. 91. RCR5025.
[2] Krylov I.B., Lopat'eva E.R., Subbotina I.R., Nikishin G.I., Yu B., Terent'ev A.O. // Chin. J. Catal. 2021. V. 42. P. 1700–1711.
[3] Lopat'eva E.R., Krylov I.B., Terent'ev A.O. // Catalysts. 2023. V. 13. P. 1306.
[4] Lopat'eva E.R., Krylov I.B., Segida O.O., Merkulova V.M., Ilovaisky A.I., Terent'ev A.O. // Molecules. 2023. V. 28. P. 934.

УД-4-20

Одностадийный синтез углеводородов бензинового ряда из CO_2 и H_2

Матиева З.М., Снатенкова Ю.М., Колесниченко Н.В.
Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия
mzm@ips.ac.ru

Одним из подходов к реализации перехода к экономике с низким «углеродным следом» является преобразование техногенного CO_2, ежегодный выброс в атмосферу которого составляет свыше 35 млрд. тт., в ценные органические соединения. Однако CO_2 является очень стабильной молекулой (ΔfG_{298K}=−396 kJ·mol^{-1}). При использовании H_2 в качестве сореагента реакции с участием CO_2 оказываются термодинамически разрешенными. В связи с этим, гидрирование CO_2 является самым простым методом прямого превращения CO_2 в ценные продукты – метанол (MeOH), диметиловый эфир и углеводороды (УВ) с использованием катализаторов, эффективных в активации CO_2. В одностадийном синтезе УВ из оксидов углерода в зависимости от состава бифункциональных катализаторов реализуется один из двух основных маршрутов превращения CO_2 в УВ: в присутствии биметаллических катализаторов через обратную реакцию сдвига водяного газа с получением CO с последующим его гидрированием до УВ и в присутствии цеолитного компонента через образовании MeOH из CO_2 с последующей его конверсией в олефины, интермедиаты на пути получения УВ бензинового ряда (C_{5+}–УВ) из MeOH (MTG-реакция).

Ранее нами было показано, что проведение процесса гидрирования CO_2 на комбинированном катализаторе CuZnAl-Al_2O_3/Zn-HZSM-5 в проточно-циркуляционном режиме (340^{o}C, 100 атм) позволило достичь селективность по C_{5+}–УВ 47 мас.% с содержанием изоалканов 65 мас.% [1]. В настоящей работе для одностадийного синтеза C_{5+}–УВ из CO_2 и H_2 использованы бифункциональные композитные ZnCr-окисидно-цеолитные катализаторы ($ZnCrO_x$-HZSM-5/Al_2O_3; Zn-30 мас.%, Cr-15 мас.%), полученные одностадийным соосаждением карбонатов Zn и Cr в присутствии цеолита. Проведен подбор оптимальных условий окислительной (400^{o}C и 500^{o}C) и восстановительной активации (состав газа-восстановителя, температурный режим) катализатора, оптимальных условий проведения процесса (давление, температура, объемная скорость подачи сырья). По данным РФА в катализаторах $ZnCrO_x$-HZSM-5 присутствуют активные фазы ZnO и $ZnCr_2O_4$ (хромит цинка). Присутствие фазы $ZnCr_2O_4$ подтверждает также пик восстановления на кривой ТПВ-H_2 в районе 400^{o}C и данные РФЭС (Cr 2p и Zn 2p). Сравнительное гидрирование CO_2 на композитных катализаторах $ZnCrO_x$-HZSM-5/Al_2O_3, отличающихся между собой температурой окислительной активации (400^{o}C, более комфортная для оксидного компонента, и 500^{o}C, более комфортная для цеолитного компонента), показало, что на $ZnCrO_x$-HZSM-5/Al_2O_3 (400) конверсия CO_2 (380^{o}C, 10МПа и $V_{ск}$=20000 ч$^{-1}$) выше и составляет 25% против 20% на $ZnCrO_x$-HZSM-5/Al_2O_3 (500). Также на $ZnCrO_x$-HZSM-5/Al_2O_3 (400) отмечена более высокая селективность по C_{5+}–УВ (53 против 43 мас. %) с более высоким содержанием изоалканов (72 против 64 мас. %). Разница в активности катализаторов может быть связана с различиями в кислотных и текстурных

свойствах. Повышение температуры окислительной обработки ZnCrOx-HZSM-5/Al_2O_3 от 400 до 500°C приводит к уменьшению его удельной площади поверхности от 199 до 165 $м^2/г$ и обьема пор от 0,56 до 0,45 $см^3/г$. По данным ТПД-NH_3 оба катализатора имеют близкие концентрации кислотных центров. Исходя из этого был сделан вывод о том, что различия в активности катализаторов обусловлены в основном разной удельной площадью поверхности, формирующейся при различной термоокислительной обработке. При 500°C часть цинка может выходить из структуры нестехиометрической шпинели. При этом частицы ZnO могут сегрегировать, блокируя частично поры [2]. С повышением температуры снижается C_{5+}–селективность наиболее эффективного $ZnCrO_x$-HZSM-5/Al_2O_3 (400) с 53 (82 мас.% в расчете на сумму УВ) до 36 мас.% в результате ускорения эндотермической обратной реакции сдвига водяного газа. При этом предпочтительная конверсия CO_2 в CO с селективностью 37 мас.% и протекание деструктивных процессов с селективностью по C_2-C_4–УВ 13 мас.% привели к снижению выхода C_{5+}–УВ. В условиях повышенной температуры и высокого парциального давления водорода на Zn-центрах могут протекать также реакции гидрирования аренов и легких алкенов, приводящие к выведению их из реакционного цикла образования C_{5+}–УВ. Незначительное изменение содержания аренов (от 10 до 12 мас. %) по сравнению с изоалканами (от 72 до 60 мас.%), а также повышение содержания нафтенов и н-алканов в бензине подтверждает этот вывод.

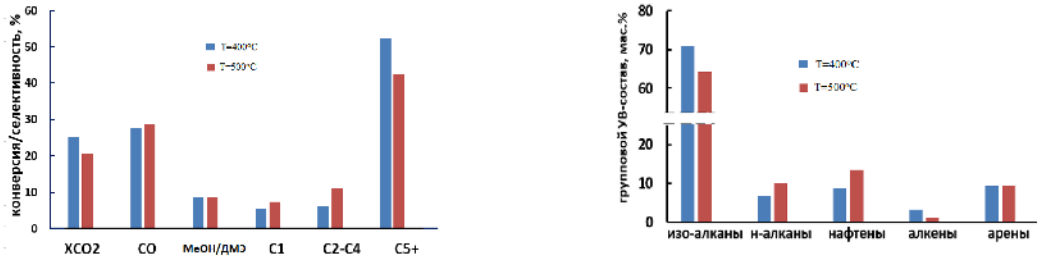


Рис. 1. Влияние температуры окислительной активации $ZnCrO_x$-HZSM-5/Al_2O_3 на основные показатели гидрирования CO_2 (H_2/CO_2=3/1, P=10 МПа, T=380oC, Wc=0,7 $ч^{-1}$).

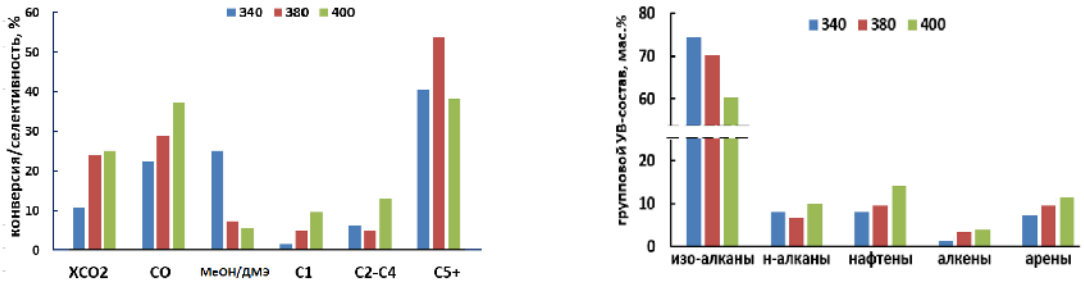


Рис. 2. Гидрирование CO2 на $ZnCrO_x$-HZSM-5/Al_2O_3 (400). Влияние температуры на основные показатели процесса (H_2/CO_2=3/1, P=10 МПа, Wc=0,4-1$ч^{-1}$).

Благодарности: Работа выполнена в рамках Госзадания ИНХС РАН.

Литература:

[1] Zareta M. Matieva, Natalia V. Kolesnichenko, Yulia M. Snatenkova, Alexander A. Panin and Anton L. Maximov. Direct conversion of CO2 and H2 into liquid hydrocarbons. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. V. 147. 2023. https://doi.org/10.1016/j.jtice.2023.104929

[2] Bite Fubini, Elio Giamllo, Ferruccio Trifiro and Angelo Vaccari. Evidence of the role of non-stoichiowetry in Zn-Cr catalysts by thermal investigations. Thermochimica Acta, 133 (1988) 155-161.

УД-4-21

Синтез и исследование многокомпонентных сплавов в качестве катализаторов для получения углеродных нановолокон и металл-углеродных композитов

Мишаков И.В.[1,2], Бауман Ю.И.[1], Шубин Ю.В.[3], Первиков А.В.[4], Афонникова С.Д.[1], Попов А.А.[3], Шивцов Д.М.[2], Потылицына А.Р.[1], Веселов Г.Б.[1], Пустовалов А.В.[4], Озерова А.М.[1], Володин А.М.[1]

1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

2 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

3 – Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск, Россия

4 – Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, Россия

mishakov@catalysis.ru

В настоящее время многокомпонентные сплавы (МКС) вызывают большой интерес для применения в различных областях материаловедения и катализа. МКС (в частности, высокоэнтропийные сплавы) характеризуются уникальным сочетанием химических, электронных и магнитных свойств [1]. Присутствие в сплаве 4-х и более компонентов часто приводит к появлению ярких синергетических эффектов в адсорбции и катализе. Подобные системы уже успели зарекомендовать себя в качестве эффективных катализаторов для многих реакций электрохимии и катализа [2].

Как правило, в составе исследуемых многокомпонентных сплавов часто встречаются такие доступные металлы как Fe, Co и Ni. Как известно, данные металлы и сплавы на их основе используются в качестве катализаторов для получения углеродных наноматериалов (УНМ). В основе процесса лежит каталитический пиролиз углеводородов и их смесей, приводящий к получению УНМ и водорода, свободного от примесей оксидов углерода. Таким образом, основная цель данной работы заключалась в разработке подходов к приготовлению МКС на основе металлов подгруппы железа, а также их исследованию в качестве новых катализаторов для получения углеродных нановолокон (УНВ) путём переработки углеводородов C_1-C_6.

В ряду прочих углеродных наноструктур УНВ представляют особый интерес благодаря уникальному сочетанию физико-химических свойств [3]. Как правило, в структуре углеродных нитей закреплены активные наночастицы сплавов, обладающие абсолютной устойчивостью к агломерации, что открывает широкие возможности для использования композитов M_n@УНВ в различных каталитических реакциях. При этом, для синтеза УНВ и композитов можно применять не только дисперсные сплавы, но также и массивные сплавные системы (без носителя). При контакте массивных сплавов с углеводородной средой при 400-800°C происходит их спонтанная дезинтеграция (Рис. 1), движимая углеродной эрозией (УЭ) [4]. Контролируемая УЭ предоставляет исследователям широкие возможности для синтеза УНМ, закреплённых катализаторов и гибридных композитов [5, 6]. Регулируя состав и свойства сплава-предшественника,

можно направлять процесс по пути создания металл-углеродных композитов с желаемыми характеристиками.

В докладе будут представлены результаты исследований коллектива авторов, относящиеся к разработке методов приготовления нано- и микродисперсных МКС, используемых в качестве предшественников катализаторов для синтеза УНВ. Будут сопоставлены три различных методологических подхода к получению таких систем:

1) Термолиз многокомпонентных предшественников (ТМКП);
2) Механохимическое сплавление металлов (МХС);
3) Электрический взрыв проволок (ЭВП).

Будут обсуждены результаты исследования влияния природы и концентрации промотирующего металла (M = Cu, Pd, Mo, W и т.д.) в составе МКС на скорость УЭ, каталитическую активность образующихся частиц и структурные особенности получаемого углеродного продукта. Будет рассмотрена перспектива использования 4-6-компонентных сплавов в качестве предшественников для получения УНВ и соответствующих композитов. В докладе также будут представлены наиболее перспективные области практического применения синтезированных наноматериалов. Будут освещены перспективы использования УНВ в качестве адсорбентов для очистки воды [7], носителей катализаторов и модифицирующих добавок в композиты.

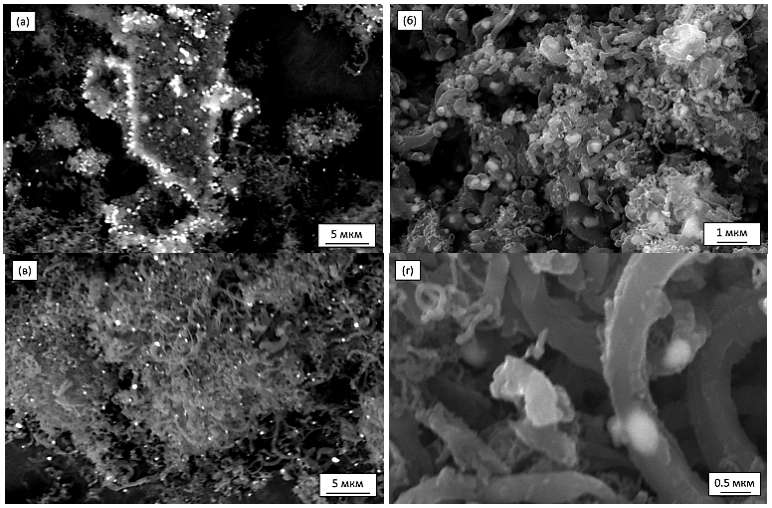


Рис. 1. Дезинтеграция сплавов в атмосфере C_2-C_4/H_2 (600 °C, 30 мин) с формированием активных частиц: (а, б) – CoFeNi; (в, г) – CoFeNiPd5. Данные СЭМ (режим обратно-отражённых электронов).

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и образования РФ, проект Госзадания № FWUR-2024-0034.

Литература:

[1] Yu L., Zeng K. et al. // Carbon Energy. 2022. V.4. P. 731-761.
[2] Xin Y., Li S., Qian Y. et al. // ACS Catalysis. 2020. V.10. P. 11280-11306.
[3] Sun L.L., Li B., Zhao Y. et al. // Nanotechnology. 2010. V.21. P.305702.
[4] Grabke H.J. // Mater Corrosion. 2003. V.54 P. 736.
[5] Afonnikova S.D., et al. // Journal of Composites Science. 2023. V.7. P. 238.
[6] Hashempour M., Vicenzo A., F. Zhao et al. // Carbon. 2013. V.63. P. 330.
[7] Ozerova A.M., Potylitsyna A.R., Bauman Y.I. et al. // Materials. 2022. V.15 P. 8414.

УД-4-22

Разработка промышленных катализаторов пиролиза углеводородов

Мишаков И.В.[1], Бауман Ю.И.[1], Шивцов Д.М.[1], Веселов Г.Б.[1], Афонникова С.Д.[1], Потылицина А.Р.[1], Бакланов А.А.[2], Хохлов О.В.[2], Лукьяненко Э.А.[2], Семенихин В.А.[2], Ведягин А.А.[2], Новиков А.А.[2], Филимонов С.В.[2]

1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

2 – ЗАО «Нижегородские сорбенты», Нижний Новгород, Россия

vedyagin@nsorbent.ru

В настоящее время для каталитического пиролиза метана в области температур 500–750 °С наиболее перспективными являются никельсодержащие катализаторы [1]. Каталитические характеристики разложения метана с точки зрения эффективности и стабильности могут быть улучшены путем допирования никеля вторым металлом в качестве легирующей добавки. Среди биметаллических систем многообещающими являются никель-медные катализаторы.

Существует множество подходов к синтезу катализаторов пиролиза метана. В частности, механохимические методы являются широко распространёнными для получения самых разнообразных материалов (массивные сплавы, оксидные системы и т. д.) [2]. Метод механохимической активации (МХА) отличается технологической простотой, масштабируемостью, а также отсутствием растворителей, сточных вод и выбросных газов. Путем подбора оптимальных параметров МХА-синтеза можно изменять физико-химические характеристики получаемых материалов и катализаторов в достаточно широком интервале [3,4].

В настоящее время основным отличием лабораторного катализатора от промышленного является наличие у последнего определённой формы. Данный фактор важен с точки зрения простоты и безопасной эксплуатации катализатора в промышленных установках. Следует отметить, что порошковый катализатор пиролиза метана, полученный методом МХА, невозможно сформовать без использования дополнительных добавок. Подбор добавок ведется эмпирическим путем из-за отсутствия единой теории о взаимодействии в системе «твердая фаза – раствор высокомолекулярных соединений», что следует из многочисленных работ, посвященных формованию. В качестве таких добавок используют связующие, дефлокуляторы и диспергаторы, смачиватели, смазки, пластификаторы, защитные коллоиды, влагоудерживающие и хелатные агенты, пеногасители и пенообразователи.

Наиболее часто используемыми формами промышленных катализаторов является черенок и сферическая гранула (шарик). Как правило, при производстве регламентируются и контролируются такие характеристики катализатора как размер гранул, механическая прочность на раздавливание, массовая доля потерь при прокаливании, удельная поверхность по БЭТ, массовая доля пыли и крошки, а также содержание активного компонента. В данной работе для определения прочности гранул

катализаторов на раздавливание был использован прочномер ЛинтеЛ ПК-21-1,0. Определение массовой доли потерь при прокаливании проводили методом термогравиметрического анализа с помощью анализатора LECO TGA701. Размер и форму сферических гранул определяли методом динамического анализа изображений на анализаторе Bettersize Be Vision D2.

Катализаторы в форме черенка получали методом экструзии формовочной массы с последующей сушкой (Рис. 1а). Для получения сферических гранул использовали метод *окатывания* влажных экструдатов (Рис. 1б). Показано, что оптимизация параметров окатывания позволяет получить гранулы с высокой степенью округлости и узким диапазоном размеров (Рис. 2).

Образцы катализатора, сформованные в виде черенка и шарика, были испытаны в реакции пиролиза метана и легких углеводородов C_2-C_4. Следует отметить, что углеродный наноматериал (УНМ), получаемый в результате пиролиза, сохранял форму исходных гранул катализатора (Рис. 1в и 1г), увеличиваясь в объёме до 100 раз. Данный эффект может быть использован для решения проблемы формования УНМ. В докладе также будут представлены данные о производительности катализаторов по H_2 и УНМ и обсуждены структурные особенности полученного углеродного продукта.

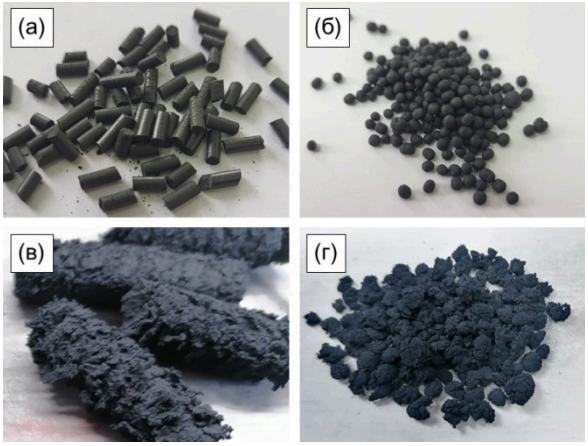


Рис. 1. Фотографии никель-медных катализаторов пиролиза углеводородов, сформованных в виде черенка (а) и шарика (б), и углеродного продукта, полученного в результате каталитического пиролиза (в, г).

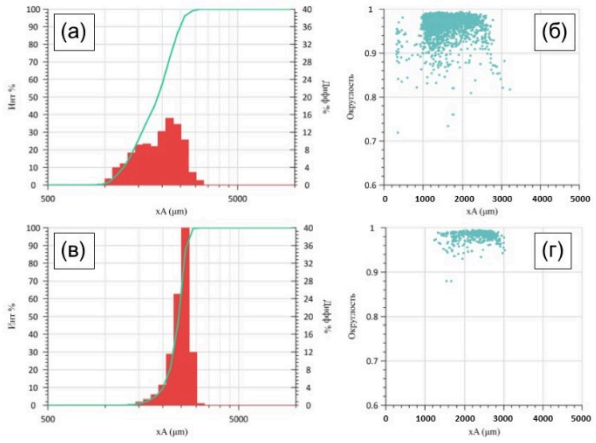


Рис. 2. Диаграммы распределения гранул по размерам (а, в) и их округлости (б, г) в зависимости от условий окатывания: (а, б) неоптимальные условия; (в, г) оптимальные условия.

Литература:

[1] Karimi S., Bibak F., Meshkani F., Rastegarpanah A., Deng J., Liu Y., Dai H. // International Journal of Hydrogen Energy. 2021. Т. 46. № 39. С. 20435-20480.

[2] Michalchuk A. A. L., Boldyreva E. V., Belenguer A. M., Emmerling F., Boldyrev V. V. // Frontiers in chemistry. 2021. Т. 9. С. 685789.

[3] Afonnikova S. D., Mishakov I. V., Bauman Y. I., Trenikhin M. V., Shubin Y. V., Serkova A. N., Vedyagin A. A. // Topics in Catalysis. 2023. Т. 66. С. 393–404.

[4] Afonnikova S. D., Veselov G. B., Bauman Y. I., Gerasimov E. Y., Shubin Y. V., Mishakov I. V., Vedyagin A. A. // Journal of Composites Science. 2023. Т. 7. № 6. С. 238.

УД-4-23

Новые Me/C катализаторы получения водорода разложением метана

Иванцов М.И., Любавина В.В., Куликова М.В.
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, Москва, Россия
ivantsov@ips.ac.ru

Поиск новых каталитических систем и усовершенствование имеющихся является одной из основных движущих сил современной науки о катализе. К перспективным как с практической, так и с фундаментальной точки зрения объектам можно отнести композитные катализаторы, которые проявляют как свойства компонентов, так и демонстрируют синергетический эффект от суммирования их свойств. Одним из активно развивающихся направлений применения каталитических материалов является разработка способов получения водорода – перспективного химического сырья. Многообщающим способом синтеза водорода является каталитическое разложение метана, так как данный метод синтеза H_2 не сопряжен с выделением оксидов углерода (в отличие от распространённых методов конверсии природного газа: паровой, углекислотной, окислительной и т.д.), что позволяет уменьшить углеродный след и понизить антропогенное влияние на окружающую среду.

Процесс каталитического разложения метана катализируется металлами VIII группы, в частности никелем, находящимся в металлическом состоянии. Метод органических матриц позволяет синтезировать композитные материалы в которых происходит стабилизация наночастиц металлсодержащей фазы углеродсодержащей матрицей. В частности, одной из разновидностей метода является стабилизация наночастиц термолизованной углеродсодержащей матрицей, образующейся в процессе термического разложения полимерной молекулы. В основе метода лежит взаимодействие ионов металлов с боковыми группами полимера. Образующиеся связи позволяют координировать металлы по поверхности макромолекулы, что впоследствии на стадии тепловой обработки приводит к формированию равномерно распределённой системы наночастиц.

Методом органических матриц были синтезированы композитные катализаторы активные в процессе термокаталитического пиролиза метана. Системы были получены на основе ПВС и нитрата никеля с добавление различных промотирующих компонентов. Было установлено, что в процессе тепловой деструкции полимера (ПВС) происходит выделение газообразных продуктов разложения макромолекулы, взаимодействие с которыми способствует восстановлению ионов металлов до металлического состояния. Методом РФА показано образование металлической фазы, и глубина превращения и размер кристаллитов, определённый по методу Дебая-Шеррера, возрастает с ростом температуры синтеза материала от 2,5 до 13,0 нм при росте температуры синтеза от 250

до 700°C. Методом ИК-Фурье спектроскопии показано, что в процессе термической деструкции протекающие химические процессы приводят к формированию в фрагментах цепи полимерной молекулы участков полисопряжения, которые вместе с кислородсодержащими группами макромолекулы могут координироваться с активными металлсодержащими частицами.

Температура синтеза материала влияет на удельную площадь поверхности материала. Методом БЭТ установлено, что при увеличении температуры синтеза от 250 до 700°C происходит увеличение удельной площади поверхности от 21 до 214 $м^2$/г. Введение промотирующего компонента – меди- способствует увеличению параметра до 271 ^{2}/г и варьировании показателя в зависимости от концентрации компонента. Методом СЭМ показано, что композитный материал представляет собой слоистые структуры.

Строение поверхности катализаторов исследовалось методом РФЭС который установил, что наночастицы никеля частично капсулированы углеродной матрицей, и на поверхности присутствуют как частицы в металлическом, так и в окисленном состоянии. Формирующаяся матрица препятствует окислению металлических частиц в окружающей среде, что позволяет использовать исследуемые системы в катализе без стадии предварительной активации, которая является энергозатратной стадией для классических оксидных систем из-за образования трудноостанавливаемых шпинелеподобных структур.

Обнаружена высокая удельная активность в процессе каталитического разложения метана – от 0,9 до 1,4 гН2/гкат/ч, конверсия метана от 33 до 45% при температуре реакции 750°C без стадии предварительной активации катализатора. Каталитическому превращению подвергся чистый метан без разбавления инертным компонентом, что положительно отличает описанные системы от широко исследуемых в мире систем.

Методами ПЭМ и КР-спектроскопии показано, что в процессе каталитического эксперимента происходит формирования многостенных углеродных нанотрубок.

Благодарности: Работа выполнена в рамках Госзадания ИНХС РАН.

УД-4-24

Превращение CH_4 в C_2-C_3 углеводороды на Pt/MgAlOx катализаторах в циклическом режиме

Пинаева Л.Г.[1], Бельская О.Б.[2], Садовская Е.М.[1], Просвирин И.П.[1], Петров Р.В.[1], Лихолобов В.А.[1], Носков А.С.[1]

1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

2 – Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Омск, Россия

pinaeva@catalysis.ru

Каталитическая конденсация метана в неокислительных условиях является альтернативным путем получения C_2^+ углеводородов. Основные ограничениями для реализации данного способа в промышленных условиях являются высокие энергетические затраты или быстрая дезактивация катализатора в результате отложения углеродных отложений или спекания активного компонента в случае проведения реакции при пониженных (< 900°C) температурах. В настоящей работе была сделана попытка стабилизировать работу катализатора с высокой скоростью образования C_2-C_3 углеводородов при 600°C и минимальном образовании оксидов углерода при окислительной регенерации.

В качестве катализатора использовали системы 1%Pt/$MgAlO_x$, приготовленные сорбцией $H_2[PtCl_6]$ на слоистые двойные гидроксиды состава $Mg_{1-x}Al_x(OH)_2[A^{n-}]_{x/n}\cdot mH_2O$ (Mg/Al = 2, 4), различающиеся природой межслоевого аниона (A=CO_3^{2-}, OH^-). Согласно данным физикохимических методов (РФА, РФЭС, ПЭМ, импульсная хемосорбция тестовых молекул), после высокотемпературных стадий прокалки и восстановления происходило формирование оксидного носителя со структурой дефектной Mg-Al шпинели и частиц нанесенной платины размером 0.8 – 1.5 нм.

Наблюдаемая динамика образования C_2-C_3 углеводородов при подаче реакционной смеси 50%CH_4/N_2 на катализатор (Рис. 1), а также симбатное уменьшение концентраций

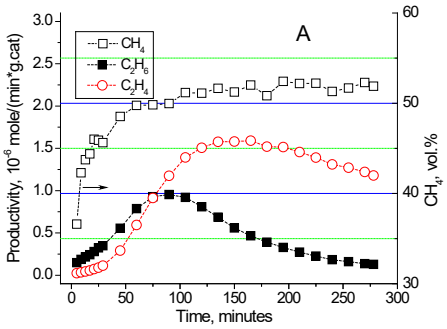
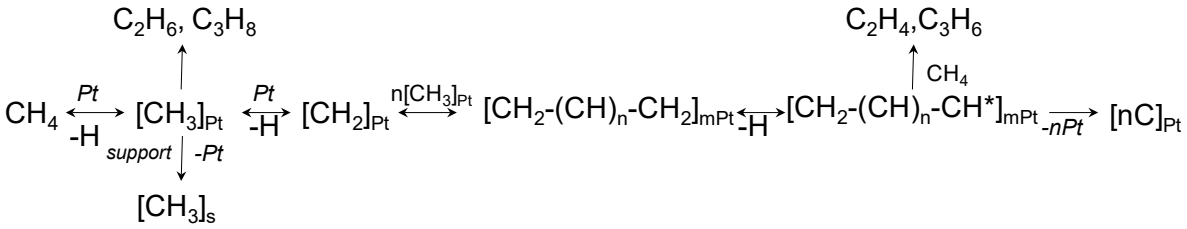


Рис. 1. Типичная динамика CH_4, C_2H_6, C_2H_4, C_3H_8+C_3H_6 при подаче реакционной смеси (~50%CH_4/N_2) на предварительно восстановленный образец. 600°C, 1%Pt/MgAlOx(CO_3)

продуктов реакции и CH_4 при продувке в N_2 описываются схемой реакции, согласно которой адсорбция метана на Pt с последующим дегидрированием приводит к относительно медленному накоплению прочносвязанных частиц $[CH_{4-x}]_{Pt}$ (x=1, 2), впоследствии трансформирующихся в олигомерные структуры $[CH_2\text{-}(CH)_n\text{-}CH_2]_{mPt}$ и

кокс. Этан образуется по реакции с участием $[CH_3]_{Pt}$, а этилен – из водород-дефицитных олигомерных комплексов $[CH_2\text{-}(CH)_n\text{-}CH^*]_{mPt}$. По мере накопления кокса происходит замедление реакции.



В отличие от реперного образца 1%Pt/γ-Al_2O_3 с близкой дисперсностью платины, удаление прочноадсорбированных углеродсодержащих соединений окислением при температуре реакции полностью восстанавливало каталитические характеристики систем 1%Pt/MgAlOx (CO_3^{2-},OH^-). Было показано, что после десорбции части слабо адсорбированных молекул и удаления наименее прочносвязанных фрагментов с поверхности катализатора в результате последовательных продувки в N_2 и окислении в смеси (7-10)%O_2/N_2 возможна длительная работа катализаторов в циклическом режиме с максимальной производительностью по C_2-C_3 углеводородам и минимальным образованием CO и CO_2 на стадии регенерации (Рис. 2, Таблица 1).

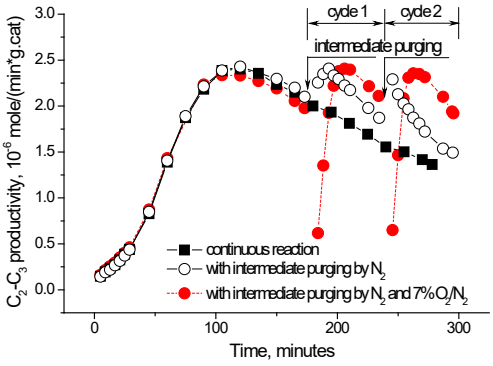


Рис. 2. Влияние промежуточной обработки на динамику образования C2-C3 углеводородов при повторной подаче смеси 50%CH_4/N_2. 600°C, 1%Pt/MgAlOx(CO_3), Mg/Al = 4.

Таблица 1. Влияние промежуточной окислительной обработки на производительность по C_2-C_3 углеводородам. 1%Pt/MgAlOx(CO_3) Mg/Al=4.

Вид обработки	CO+CO_2, моль/г.кат	*C_2-C_3 углеводороды*		
		За циклы 1-2, моль/г.кат	Цикл 1, %	Цикл 2, %
-	-	$1.9*10^{-4}$	56.2	43.8
20 мин в N_2	-	$2.1*10^{-4}$	55.0	45.0
5 мин в N_2 + 10 с в 7%O_2/N_2	$2.1*10^{-5}$	$2.2*10^{-4}$	51.8	48.2
5 мин в N_2 + 60 с в 7%O_2/N_2	$1.2*10^{-4}$	$2.3*10^{-4}$	50.3	49.7

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проекты FWUR-2024-0037 и FWUR-2024-0039).

УД-4-25

Возможности вовлечения CO_2 в каталитические реакции с целью получения ценных продуктов

Кустов А.Л.[1,2,3]
1 – МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
2 – ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия
3 – НИТУ МИСиС, Москва, Россия
kyst@list.ru

Интенсивное развитие автомобильного транспорта, нефте- и газодобычи и переработки, химической промышленности и других отраслей индустрии (металлургия, сельское хозяйство, деревоперерабатывающая промышленность) привело к выделению в окружающую среду и накоплению значительных объемов парниковых газов (CO_2, N_2O, CH_4) и разнообразных отходов, в том числе органической природы (лигнин, целлюлоза, асфальтены, гудрон). Увеличение выбросов углекислого газа и других вредных газов промышленными предприятиями приводит к усилению «парникового эффекта» и, как следствие - к увеличению температуры атмосферы и изменению климата. Это требует разработки и внедрения новых и эффективных технологий, позволяющих уменьшить концентрацию углекислого газа в земной атмосфере, снизить выбросы отходов и повысить эффективность их переработки в ценные продукты с добавленной стоимостью, в частности, за счет использования различных химических, в том числе каталитических процессов, в которых CO_2 и другие отходы выступают в качестве сырья.

Возрастающая потребность решения проблемы накопления углекислого газа в атмосфере требуется создание экономичных, экологичных и технологичных методов его утилизации. Основной трудностью при химической переработке CO_2 является крайне высокая инертность молекулы этого газа, из-за чего требуется использование либо высокоактивных реагентов, таких как водород, либо катализаторов для активации этой молекулы в реакции. Одним из наиболее перспективных способов утилизации CO_2 на сегодняшний день является его каталитическая переработка в ценные продукты химической технологии, в частности наибольший интерес привлекает прямое гидрирование CO_2 на гетерогенных катализаторах для получения таких продуктов как синтез-газ, углеводороды, спирты, эфиры и некоторые другие органические молекулы. Также значительный интерес представляет использование CO_2 в качестве мягкого окислителя в реакции дегидрирования алканов в соответствующие олефины, в частности пропана в пропилен. Как правило для этого процесса используются гетерогенные катализаторы на основе драгоценных металлов, что повышает себестоимость конечных продуктов и снижает конкурентоспособность метода. Значительно изменит ситуацию замена катализаторов на основе благородных металлов более дешевыми катализаторами. В качестве относительно дешевых катализаторов могут выступать катализаторы на основе переходных металлов. В настоящей работе

впервые было проведено комплексное исследование закономерностей прямого гидрирования CO_2 и реакции дегидрирования пропана в присутствии CO_2 в газофазных и сверхкритических условиях на гетерогенных катализаторах на основе переходных металлов.

Показано, что для высокой эффективности процесса гидрирования и повышения стабильности катализаторов необходимо повышенное давление и переход в сверхкритическую область.

Разработаны эффективные катализаторы окислительного дегидрирования пропана и этана в олефины с использованием CO_2 в качестве мягкого и безопасного окислителя, что также является еще одним перспективным способом его утилизации путём вовлечения в важные химические процессы.

Результаты данной работы могут быть использованы для создания эффективных технологий утилизации диоксида углерода, с одновременным получением ценных продуктов – олефинов, метанола, CO, углеводородов C_2-C_{10} и других ценных продуктов для химической и энергетической отраслей.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 20-73-10106.

Литература:

[1] Nikolay Dmitrievich Evdokimenko, Gennady Ivanovich Kapustin, Olga Petrovna Tkachenko, Konstantin Borisovich Kalmykov, and Alexander Leonidovich Kustov. Zn doping effect on the performance of Fe-based catalysts for the hydrogenation of CO_2 to light hydrocarbons. Molecules, 27(3):1065, 2022.

[2] Marina A. Tedeeva, Alexander L. Kustov, Petr V. Pribytkov, Gennady I. Kapustin, Alexander V. Leonov, Olga P. Tkachenko, Obid B. Tursunov, Nikolay D. Evdokimenko, and Leonid M. Kustov. Dehydrogenation of propane in the presence of CO_2 on $GaOx/SiO_2$ catalyst: Influence of the texture characteristics of the support. Fuel, 313:122698, 2022.

[3] Mikhail Mashkin, Marina Tedeeva, Anna A. Fedorova, Alexander Vasiliev, Alexander Vladimirovich Egorov, Petr Pribytkov, Konstantin Kalmykov, Gennadiy Kapustin, Igor Morozov, Leonid Kustov, and Alexander Kustov. $CrOx/SiO_2$ mesoporous catalysts prepared using beta-cyclodextrin as a template and their catalytic properties in propane oxidative dehydrogenation in the presence of carbon dioxide. Microporous and Mesoporous Materials, 338:111967, 2022.

[4] Vikanova, K. V., Kustov, A. L., Makhov, E. A., Tkachenko, O. P., Kapustin, G. I., Kalmykov, K. B., Mishin, I. V., Nissenbaum, V. D., Dunaev, S. F., and Kustov, L. M. Rhenium-contained catalysts based on superacid ZrO_2 supports for CO_2 utilization. Fuel 351 (2023), 128956.

УД-4-26

Вовлечение CO_2 в каталитические реакции получения легких олефинов в присутствии Gd-Fe-Co перовскитоподобных сложных оксидов

Бородина Е.М., Ахмина П.В., Скворцова Л.Г., Крючкова Т.А., Шешко Т.Ф., Чередниченко А.Г.
Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы, Москва, Россия
sheshko-tf@rudn.ru

Цели устойчивого развития диктуют общемировую тенденцию к сокращению выброса парниковых газов и предотвращению глобального потепления и делают актуальными разработку и развитие экологически нейтральных, рентабельных, энергоэффективных и ресурсосберегающих химических технологий. Утилизация CO_2 путем его конверсии в ценные продукты - одна из актуальных задач современной химической промышленности. Среди различных подходов к превращениям углекислого газа в промышленно важные продукты особое внимание притягивает на себя реакция гидрирования. С помощью данного процесса могут быть синтезированы базовые углеводороды (этилен, пропилен) для производства полезных химических веществ и устойчивых видов топлива [1-3]. Для этой цели необходимы эффективные и селективные катализаторы, которые бы обеспечивали проведение процесса при умеренных температуре и давлении. Оксиды со структурой перовскита (ABO_3), обладающие комплексом уникальных физико-химических свойств, смешанной кислород-ионной и электронной проводимостью, благодаря высокой активности и термической стабильности, возможности регулирования свойств путем полного/частичного, изовалентного/неизовалентного замещения катионов A и B, а также низкой стоимости рассматривают как альтернативу традиционным катализаторам, содержащим благородные и переходные металлы, для многих промышленных процессов.

Настоящее исследование посвящено изучению совместного гидрирования оксидов углерода в присутствии сложных оксидных систем со структурой перовскита $GdFe_{1-x}Co_xO_3$ (x = 0, 0.2, 0.5, 0.8, 1). Образцы катализаторов синтезированы по золь-гель технологии и охарактеризованы современными физико-химическими методами: РФА, РФСА, РФЭС, БЭТ, ДСК-ТГА, СЭМ/ЭДА. Все образцы имеют орторомбическую решетку, схожую морфологию поверхности и пористую структуру. По результатам РФЭС установлено, что металлы в сложных оксидах находятся в гетеровалентных состояниях Fe^{2+}/Fe^{3+} и Co^{2+}/Co^{3+}, компенсация которых происходит за счет возникновения кислородных вакансий.

При изучении каталитических свойств полученных сложных оксидных систем была установлена корреляция между соотношением и состоянием металлов в B-положении оксидов, долей поверхностного и решеточного кислорода и активностью перовскита в процессах гидрирования смеси $CO+CO_2$. Основными продуктами гидрирования оксидов

углерода являлись углеводороды C_1-C_6, количественное соотношение парафинов и олефинов варьировалось в зависимости от состава катализатора и состава реакционной смеси. Полное замещение железа на кобальт приводило к увеличению скорости образования метана и диоксида углерода, а также способствовало получению коротких углеводородов. Для образца с эквимолярным содержанием железа и кобальта $GdFe_{0,5}Co_{0,5}O_3$ наблюдался сильный синергический эффект и в отношении селективностей, и скоростей образования этилена и пропилена как в случае гидрирования только монооксида углерода, так и при совместном гидрировании оксидов углерода. Для всех исследованных образцов увеличение содержания CO_2 до стехиометрического с CO приводило к подавлению образования метана и росту селективности по олефинам.

Как известно [3-6], легкие олефины могут быть получены из CO_2 посредством двух последовательных реакций, в которых происходит восстановление CO_2 до CO в реакции обратного сдвига водяного пара (RWGS), а затем гидрированием CO до углеводородов в соответствии с реакцией синтеза Фишера-Тропша (FTS). Полученные результаты показывают перспективность дальнейшего исследования Gd-Fe-Co перовскитоподобных сложных оксидов, которые эффективно катализируют реакции RWGS и FTS при одинаковых условиях эксплуатации, могут обеспечить высокую селективность к углеводородам C2-C4, включая олефины, при низкой производительности по метану.

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №24-29-00341, https://rscf.ru/project/24-29-00341

Литература:

[1] Energy Institut. Statistical Review o of World Energy 2023. ©Energy Institute 2023
[2] Industry Paper on Petrochemical Industry. 2020 https://www.walkwatertalent.com/wp-content/uploads/2020/01/Industry-Paper-Petrochemicals-Industry.pdf
[3] C.G. Visconti, M. Cartinelli, L. Falbo, et al. // Appl. Catal. B 200 (2017) 530–542
[4] M. Albrecht, U. Rodemerck, M. Schneider, et al. // Appl. Catal. B 204 (2017) 119–126.
[5] X. Su, J. Zhang, S. Fan, O. Ma, T.-S. Zhao // RSC Adv. 5 (2015) 80196–80202.
[6] M. Al-Dossary, J.L.G. Fierro // Appl. Catal. A 499 (2015) 109–117.

УД-4-27

Каталитические подходы по переработке растительной биомассы

Яковлев В.А., Алексеева М.В., Кукушкин Р.Г., Селищева С.А., Дубинин Ю.В.
Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
yakovlev@catalysis.ru

Современные тенденции развития ТЭК и химической промышленности подвергаются воздействию новых вызовов, к которым относятся требования увеличения доли возобновляемого сырья в общей сырьевой базы, выполнение принципов «зеленой химии», а также планы по введению импортной пошлины на углерод (Border Carbon Adjustment, BCA) – налога, направленного на защиту европейских производителей от более дешевого импорта из стран с менее строгой климатической политикой. Все эти тренды заставляют мировых производителей топлив и другой химической продукции искать и применять в своем производстве новые технологические подходы, которые бы с одной стороны сохранили свою конкурентоспособность, а с другой стороны позволили соответствовать современным тенденциям. В связи с этим разработка технологий переработки растительной биомассы не только в энергоносители, но и в продукты с высокой добавленной стоимостью приобретает дополнительную актуальность.

При этом технологический уровень переработки биомассы значительно ниже, чем в нефтепереработке и традиционной химической промышленности, ориентированной на ископаемое сырье. Это в свою очередь приводит к более высокой себестоимости биопродуктов. Высокая технологичность нефтепереработки и других химических процессов в том числе связана с применением каталитических процессов. Очевидно, что разработка технологий переработки возобновляемого сырья должна по возможности нацелена на мягкую интеграцию в существующую инфраструктуру химический и нефтеперерабатывающей промышленности.

Роль катализа в переработке биосырья представляется ключевой. Специфика перерабатываемого растительного сырья (как правило сложная смесь соединений, высокое содержание кислорода, воды, низкая термическая стабильность, наличие различных функциональных групп в соединениях) накладывает определенные требования к катализаторам и условиям процесса в целом.

В связи с этим разработка катализаторов селективного гидрирования, окисления, а также для процессов этерификации, гидролиза и дегидратации продуктов первичной переработки является актуальной и представлена в данной работе. Под первичной переработкой следует понимать процессы быстрого пиролиза, экстракции, отпарки, гидролиза, в результате которых растительная биомасса переходит в жидкое, растворенное состояние и может подвергаться дальнейшей каталитической переработке.

УД-4-27

В работе сделан акцент на каталитическую переработку фурфурола – продукта гидролиза гемицеллюлоз – до фурфурилового спирта и 2-метилфурана, которые позиционируются как «строительный» материал для органического синтеза и октаноповышающие добавки. В качестве катализаторов использовались Cu-Fe- и Ni-Mo - катализаторы, обладающие высокой селективностью к целевому продукту. Топливное направление представлено процессами переэтерификации метанолом и гидрооблагораживания растительных липидов – триглицеридов жирных кислот и свободных жирных кислот с получением биодизеля и нормальных алканов, соответственно. Для получения более качественного топлива из последних требуется гидроизомеризация до изо-алканов, которая протекает на Pt-катализаторах с применением кислотных носителей, типа цеолиты ZSM-5, Y.

Отдельным направлением переработки биомассы следует выделить получение жидких продуктов быстрого пиролиза растительной лигноцеллюлозы, иловых осадков коммунальных очистных сооружений и их каталитическая переработка. В основе указанной переработки биосырья лежат процессы селективного гидрирования, гидрогенолиза, гидроизомеризации и крекинга. Применение модифицированных никелевых катализаторов позволило существенно повысить стабильность катализаторов в условиях гидротермальной обработки и присутствии легких карбоновых кислот. Двух- и более ступенчатая организация переработки пиролизной жидкости с постепенным увеличением температуры также позволило увеличить производительность катализатора.

Дополнительно необходимо рассмотреть каталитические процессы окислительной карбонизации биомассы и глубокого окисления отходов жизнедеятельности человека на примере иловых осадков очистных сооружений. Проведение процесса сжигания илов в кипящем слое катализатора глубокого окисления позволило снизить удельную стоимость технологии утилизации илов по сравнению с зарубежными аналогами в 7-8 раз. В целом применение каталитических технологий позволяет решить с одной стороны проблему «углеродного следа», а с другой стороны, экологические проблемы с отходами.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке проекта ББФ 2024-2028 № FWUR-2024-0038.

УД-4-28

Разработка схемы каталитического превращения бионефти в ценные химические соединения

Наранов Е.Р., Садовников А.А., Арапова О.В., Дементьев К.И., Арзуманян А.В., Максимов А.Л.
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия
naranov@ips.ac.ru

Российская Федерация располагает огромными запасами биоресурсов, включая сельскохозяйственные, нефтехимические и лесные отходы (отходы лесо- и деревопереработки превышают 700 млн. т). В настоящий момент бОльшая часть данных отходов не подвергается вторичной обработке [1]. Привлекательной технологией для получения углеводородных топлив из биомассы растительного происхождения является быстрый пиролиз – высокотемпературный процесс, в котором субстрат нагревается в отсутствии воздуха, испаряется и конденсируется в виде темно-коричневой жидкости, называемой бионефтью. Бионефть содержит в своем составе воду (до 50%), деполимеризованный лигнин, спирты, альдегиды и карбоновые кислоты. Бионефть можно разделить на несколько фракций, отдельная переработка которых позволит получить продукты с различными конечными характеристиками. Так, с помощью экстракционных методов нами была выделена легка фракция бионефти, преимущественно содержащая в своем составе фенолы (фенол, гваякол, крезолы и тп). Данная фракция была подвергнута двухстадийному каталитическому процессу – селективному гидрированию на Ru-содержащих катализаторах и дегидратацией на твердокислотных катализаторах. Среднедистиллятная фракция бионефти была стабилизирована в процессе гидрооблагораживания на цеолитсодержащих катализаторах в достаточно мягких условиях. Существенным преимуществом каталитического гидрооблагораживания является низкий уровень коксообразования, и, как следствие, меньшие потери углерода и более долгий срок службы катализаторов [2,3]. При гидродезоксигенации кислород удаляется, прежде всего, с образованием воды, что дает значительно лучшие выходы жидких углеводородов. Наибольшую активность в удалении кислорода проявляют рутениевые катализаторы, нанесенные на пористый кислотный носитель. Они проявляют высокую активность в гидрировании ароматических и алифатических модельных кислородсодержащих соединений. Преимуществом таких катализаторов является их высокая стабильность, достигаемая за счет повышенной устойчивости к дезактивации в результате закоксовывания [4]. Было установлено, что использование титансодержащего микро-мезопористого катализатора Ru/TS-1 позволило селективно деоксигенировать кислородсодержащие соединения бионефти с высоким выходом циклогексанола, который далее был подвергнут дегидратации на цеолитном катализаторе с получением олефина. Полученный таким образом циклогексен был использован в органическом синтезе ценных кремний

содержащих компонентов. Предварительно стабилизированная среднедистиллятная фракция была далее подвергнута каталитическому крекингу в смеси с углеводородной фракцией с получением высокооктанового бензина.

Таким образом, в настоящей работе была предложена комплексная схема переработки бионефти, включающая экстракционное и фракционное разделение с последующим каталитическим превращением в ценные химические продукты.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (Соглашение № 075-15-2023-583).

Литература:

[1] D.Y. Murzin, I.L. Simakova, Compr. Inorg. Chem. II (Second Ed. From Elem. to Appl. 7 (2013) 559–586.
[2] E. Naranov, A. Sadovnikov, O. Arapova, T. Kuchinskaya, O. Usoltsev, A. Bugaev, K. Janssens, D. De Vos, A. Maximov, Appl. Catal. B Environ. 334 (2023) 122861.
[3] E.R. Naranov, A.A. Sadovnikov, O. V. Arapova, A.L. Bugaev, O.A. Usoltsev, D.N. Gorbunov, V. Russo, D.Y. Murzin, A.L. Maximov, Catal. Sci. Technol. 13 (2023) 1571–1583.
[4] E. Naranov, ChemCatChem (2024). https://doi.org/10.1002/cctc.202301268

УД-4-29

Медьсодержащие оксидазы актинобактерий и архей: поиск стабильных ферментов и перспективы их применения в биоэлектрокатализе

Понаморева О.Н.[1], Трубицина Л.И.[2], Алферов С.В.[1], Абдуллатыпов А.В.[1,3], Трубицин И.В.[1,2], Леонтьевский А.А.[2]

1 – Тульский государственный университет, Тула, Россия

2 – ФИЦ ПНЦБИ РАН (Институт биохимии и физиологии микроорганизмов РАН), Пущино, Россия

3 – ФИЦ ПНЦБИ РАН (Институт фундаментальных проблем биологии РАН), Пущино, Россия

olgaponamoreva@mail.ru

Медьсодержащие оксидазы (МСО) – обширное семейство ферментов, которые встречаются у архей, прокариот и эукариот (грибов, растений, насекомых). Несмотря на огромные различия между отдельными представителями этого семейства, все они характеризуются высококонсервативным набором Cu-центров, содержащих четыре иона меди, организованных в виде трех сайтов (Т1, Т2 и Т3). Совместное функционирование Cu-центров обеспечивает 4-х электронное восстановление молекулярного кислорода до воды за счет окисления различных фенольных (замещенные о- и п-фенолы, полифенолы, аминофенолы и т.д.) и нефенольных (например, комплексы ионов металлов) соединений. МСО, в отличие от многих других оксидоредуктаз, демонстрируют способность к эффективному прямому переносу электронов (ППЭ) от электрода на Т1-сайт фермента, что нашло применение для разработки биокатодов. Электрохимическое поведение МСО зависит от многих факторов, одним из важнейших является организация эффективного взаимодействия белков с электродом. Всесторонний анализ современных исследований в этой области позволил выявить критические направления исследований: - разработка методов ориентированной иммобилизации ферментов, в том числе с использованием углеродных наноматериалов; - молекулярно-генетические методы дизайна белков; - поиск новых ферментов с улучшенными свойствами. МСО актинобактерий и архей (лакказы (КФ 1.10.3.2) и билирубиноксидазы (КФ 1.3.3.5)) - термостабильные ферменты, способные функционировать в нейтральной и щелочной среде и устойчивые к азидам и фторидам, что делает их перспективными биокатализаторами для различных приложений, в том числе в области биоэлектрокатализа [1].

В нашем научном коллективе проводятся исследования как по получению МСО с улучшенными характеристиками с использованием методов биоинформационного поиска и анализа [2, 3], так и по выяснению критических факторов эффективности биоэлектрокатализа при участии МСО, в том числе, с использованием модифицированных углеродных наноматериалов для направленной ориентации ферментов на поверхности электрода [4, 5]. Выделена новая среднепотенциальная термостабильная малая (двухдоменная) рекомбинантная лакказа *Catenuloplanes*

japonicus VKM Ac-875 (CjSL) с широким спектром окисляемых субстратов в нейтральной и щелочной среде. Сравнительный анализ структур лакказы CjSL и среднепотенциальной малой лакказы *Streptomyces carpinensis* ВКМ Ac-1300 (ScaSL) со структурами других двухдоменных лакказ позволил предположить, что редокс-потенциал выделенных лакказ может быть связан с конформационными различиями в положениях боковых групп аминокислот, относящихся ко второй координационной сфере атома меди Т1-центра. Это позволило наметить пути направленного мутагенеза для увеличения редокс-потенциала природных ферментов.

Для иммобилизации лакказы CjSL на поверхности электродов, изготовленных из графитовых стержней и графитовой пасты, применили модифицированные многостенные углеродные нанотрубки «Таунит М» (МУНТ), которые служили адаптерами в биоэлектрохимических процессах. Исследована эффективность ППЭ в биоэлектрохимических системах на основе лакказы CjSL и МУНТ. Показано влияние различных модификаций МУНТ, в частности, заряда, на ориентацию лакказы. Нафтилированные МУНТ обеспечивали направленную ориентацию фермента для эффективного ППЭ, но с низкой плотностью иммобилизации. Модельные биотопливные элементы на основе лакказных катодов имели максимальные значения мощности от 0,4 до 2 мкВт.

Для получения оксидаз с улучшенными характеристиками (стабильность при физиологических условиях, более высокий окислительно-восстановительный потенциал редокс-центра, субстратная специфичность по отношению к билирубину в его различных формах и др.), осуществлен поиск генов МСО более, чем у 30 штаммов галотолерантных бактерий и архей из Всероссийской коллекции микроорганизмов (ВКМ) (ФИЦ ПНЦБИ РАН), проведено множественное выравнивание последовательностей МСО из этих штаммов, амплифицированы и клонированы шесть генов МСО в векторы для гетерологичной экспрессии ферментов в *E.coli*. Проводятся исследования по выделению активных ферментов.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке *гранта Российского научного фонда № 24-14-20013, https://rscf.ru/project/24-14-20013 и Правительства Тульской области.*

Литература:

[1] Dey B.; Dutta T. // Bioelectrochemistry. 2022. V. 146. P. 108144.
[2] Trubitsina L., Abdullatypov A., Larionova A., Trubitsin I., Alferov S., Ponamoreva O., Leontievsky A.// PeerJ. 2021. V. 9, P. e11646.
[3] Трубицина Л.И., Трубицин И.В., Лисов А.В., Габдулхаков А.Г., Заварзина А.Г., Белова О.В., Ларионова А.П., Тищенко С.В., Леонтьевский А.А. // Биохимия. 2023. Т. 88. С. 2002 – 2013.
[4] Понаморева О.Н., Панковская В.И., Алферов С.В., Дьячкова Т.П., Алферов В.А. // Материаловедение. 2022. № 9. С. 3-9.
[5] Abdullatypov A., Oskin P., Fedina V., Trubitsina L., Yakimovich S., Shuvalova E., Verma P., Dyachkova T., Ponamoreva O., Alferov S. // Nanomaterials. 2023. V. 1. P. 1-24.

УД-4-30

Гетерогенные биокатализаторы для ключевых стадий глубокой переработки растительного сырья в ценные рыночные продукты

Перминова Л.В., Коваленко Г.А.
Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
galina@catalysis.ru

Ценными продуктами с высокой добавленной стоимостью, получаемыми путем глубокой переработки растительного сырья, являются *сахаристые вещества* из крахмала и разнообразные *сложные эфиры,* в том эфиры жирных C_{12}-C_{18} кислот растительных масел. Данные продукты широко применяются в промышленности и имеют на рынке достаточно устойчивый и стабильно растущий спрос. *Сахаристые вещества* (мальтодекстрины, глюкозные, глюкозо-фруктозные сиропы) полностью заменяют тростниковый и свекловичный сахар в безалкогольных напитках, наполовину – в кондитерских изделиях. *Сложные эфиры (СЭ)* используют в качестве душистых веществ, смягчающих компонентов в кремах, поверхностно-активных веществ. Моноэфиры полиолов, благодаря их эмульгирующим и диспергирующим свойствам, добавляют в современные синтетические смазочные автомасла. Рынок *душистых эфиров* короткоцепочечных C_2-C_8 кислот и спиртов (размером $трлн.) имеет тенденцию к ежегодному 5–6 %-ному росту. Несомненно, что все биокаталитические процессы, удовлетворяя требованиям «зеленой» химии, являются конкурентоспособной альтернативой химическому органическому синтезу, благодаря, в том числе, наличию регио- и стерео-специфичности биокатализа.

В Институте катализа СО РАН проводятся систематические научно-практические исследования по приготовлению активных и высокостабильных гетерогенных биокатализаторов (БК) для ключевых стадий глубокой переработки возобновляемого растительного сырья с целью получения рыночных продуктов с высокой добавленной стоимостью (Таблица).

Таблица. Гетерогенные биокатализаторы, приготовленные иммобилизацией ферментативно-активных субстанций, для ключевых стадий конверсии растительного сырья

Рабочее название биокатализатора	Активный компонент БК	Носитель	Биокаталитический процесс	Макс. Производи-тельность, тонн/кг БК
Сахаристые вещества				
ГлюкоСиб [1]	Глюкоамилаза®	Сибунит®	Гидролиз декстринов до паток и глюкозных сиропов	5
ИзоглюкоСил [2]	*Нерастущие клетки рек-*E.coli*	**SiO_2-ксерогель	Изомеризация глюкозы в глюкозо-фруктозный сироп	4
Сложные эфиры				
ЛипоКарб [3]	*Липаза из рек-*Pichia*/lip	Аэрогель на основе МУНТ [6]	Этерификация, синтез сложных эфиров	6
ЛипоСил [4]	*Липаза из рек-*Pichia*/lip	Силикагель®	Этерификация и переэтерификация, синтез сложных эфиров	2

*генно-инженерные (рекомбинантные, сокращ. рек-) штаммы, продуцирующие целевые ферменты, были сконструированы в Институте микробиологии НАН Беларуси и Институте биохимии СО РАН

**метод приготовления биокатализаторов разработан в ИК СО РАН [5]

Были всесторонне изучены физико-химические и каталитические свойства разработанных БК, включая кинетические параметры реакции, ферментативную активность и операционную стабильность. Тестирование и оценку производительности биокатализаторов (в тоннах продукта, произведенного 1 кг) проводили в реакционных условиях, моделирующих соответствующие промышленные процессы. Для работы с гетерогенными биокатализаторами были специально сконструированы высокопроизводительные реактора, например, вихревой погружной реактор [7], в которых максимально ликвидированы внешне- и внутридиффузионные ограничения массопереносу субстратов, а также «мертвые зоны».

Наиболее подробно были исследованы биокатализаторы типа ЛипоСил и ЛипоКарб [8, 9]. Данные биокатализаторы были разработаны для процессов этерификации и переэтерификации в неводных средах, в том числе, в органических растворителях (гексан, диэтиловый эфир, хлороформ, гексадекан). Биокатализаторы были приготовлены путем адсорбционной иммобилизации генно-инженерной (рекомбинантной) липазы r*Pichia*/lip на неорганических носителях, таких как коммерческий мезопористый силикагель (ЛипоСил) и макропористый углеродный аэрогель (ЛипоКарб). С участием приготовленных БК были синтезированы разнообразные по составу сложные эфиры жирных C_4–C_{18} кислот и первичных алифатических C_4–C_{16} спиртов, а также моноэфиры C_4–C_6 диолов и витамин F. Изучение субстратной специфичности показало, что для обоих типов БК максимальная скорость реакции наблюдалась при этерификации гептановой C_7 кислоты бутиловым C_4 спиртом, минимальная – при этерификации масляной C_4 кислоты. Эфиры высокомолекулярных C_9, C_{10}, C_{18} кислот и C_8–C_{16} спиртов, обладающих выраженной гидрофобностью, синтезировались в 1.5–2 раза быстрее с участием ЛипоСила, обладающего выраженной гидрофильностью. Приготовленные БК проявляли широкую специфичность по отношению к субстратам, в особенности, к спирту; обладали высокой этерифицирующей активностью, что позволяло синтезировать СЭ самого различного строения и назначения. Ферментативная этерификация протекала при температуре 20±2^{o}C в среде органических растворителей (гексан, хлороформ) в реакторах периодического действия со скоростями, обеспечивающими высокую конверсию исходного реагента (кислоты), равную 85–90 %, за несколько (4–6) час. Благодаря высокой операционной стабильности в условиях низкотемпературного синтеза СЭ (десятки реакционных циклов), продуктивность БК оценивалась как 2-6 т продукта (сложного эфира) на 1 кг БК.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0034)

Литература:

[1] Патент RU 2281328. Опубл. 10.08.2006.
[2] Евразийский патент 017266. Опубл. 30.11.2012.
[3] Патент RU № 2725474. Опубл. 02.07.2020.
[4] Патент RU 2668405. Опубл. 28.09.2018.
[5] Kovalenko G.A., Perminova L.V., Beklemishev A.B., Parmon V.N. // Catalysts. 2018. V.8. P. 177–198
[6] Патент RU 2577273. Опубл. 10.03.2016.
[7] Патент РФ на полезную модель № 53670. Опубл.27.05.2006.
[8] Kovalenko G.A., Perminova L.V., Beklemishev A.B. // Catalysis Today. 2021. V. 379. P. 36-41.
[9] Коваленко Г.А. // Кинетика и катализ. 2023. Т. 64. С. 499–527.

УД-4-31

Эффективность Ca-содержащих оксидных катализаторов для конверсии биомассы методом быстрого пиролиза

Gupta J.[1], Конышева Е.Ю.[2], Papadikis K.[3]
1 – Department of Chemistry, Xi'an Jiaotong-Liverpool University, Suzhou, China
2 – Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
3 – Department of Civil Engineering, Xi'an Jiaotong-Liverpool University, Suzhou, China
e-konysheva@rambler.ru

В последние десятилетия биомасса привлекает все большее внимание как недорогой, легкодоступный и возобновляемый источник для получения химических веществ с добавленной стоимостью, биотоплива и материалов на основе углерода [1]. Быстрый пиролиз является одним из эффективных методов преобразования биомассы [2]. Каталитический быстрый пиролиз биомассы имеет большое значение для контроля химического состава, позволяя получить целевые вещества и улучшить их качество и стабильность.

В настоящей работе каталитическая активность CaO, кальцийсодержащих сложных оксидов ($CaTiO_3$, $Ca_2Fe_2O_5$, Ca_2FeAlO_5, $CaAl_2O_4$, $CaSiO_3$) и композитов на их основе исследовалось методом быстрого пиролиза при 500 ^oC при конверсии древесины дуба [3-5]. Проанализировано влияние Ca-содержащих катализаторов на образование кетонов, фурфуролов, кислот и фенолов в паровой фазе. Обсуждаются механизмы превращения карбоновых кислот в алифатические кетоны (включая ацетон) и образование новых циклических С5 кетонов в паровой фазе, в том числе при конверсии фурфуролов в циклопентанон. В отличие от CaO, сложнооксидные соединения продемонстрировали незначительную хемосорбцию CO_2 и H_2O во время каталитического быстрого пиролиза древесины дуба, хорошую структурную и морфологическую стабильность и, следовательно, возможность их последующего использования без дополнительной активации.

Литература:

[1] Fitzpatrick M., Champagne P., Cunningham M.F., Whitney R.A. // Bioresour. Technol. 2010. V. 101. P. 8915–8922.
[2] Bridgwater A.V., Peacocke G.J.R. // Renew Sust Energ Rev. 2000. V. 4. P. 1–73.
[3] Gupta J., Papadikis K., Konysheva E.Yu., Lin Y., Kozhevnikov I.V., Li. J. // Appl Catal B: Environ. 2021. V. 285. P. 119858.
[4] Gupta J., Konysheva E.Yu., Papadikis K. // Fuel Process Technol. 2023. V. 252. P. 107973.
[5] Gupta J., Konysheva E.Yu., Papadikis K.// in preparation.

УД-4-32

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

Селищева С.А.[1], Сумина А.А.[1], Булавченко О.А.[1], Соснина В.М.[2], Яковлев В.А.[1]
1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
2 – ООО «Биоком», Киров, Россия
svetlana@catalysis.ru

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

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

Литература:

[1] Lange J.-P., Heide E., Buijtenen J., Price R. // ChemSusChem. 2012. Vol. 5. P. 150–166.
[2] Mariscal R., Maireles-Torres P., Ojeda M., Sadaba I., Lopez Granados M. // Energy Environ. Sci. 2016. Vol. 9, № 4. P. 1144–1189.

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

УД-4-33

Каталитическая гидроконверсия продуктов пиролиза иловых осадков коммунальных очистных сооружений в присутствии MoNiN/γ-Al_2O_3 и MoNiS/P-γ-Al_2O_3 катализаторов

Заикина О.О.[1], Алексеева М.В.[1,2], Кукушкин Р.Г.[1], Ковалевская К.С.[1], Булавченко О.А.[1,2], Казаков М.О.[1], Ревякин М.Е.[1,2], Яковлев В.А.[1,2]

1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

2 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

omironenko@catalysis.ru

В настоящее время применение каталитических технологий для утилизации муниципальных отходов (иловые осадки коммунальных очистных сооружений) с получением из них ценных химических продуктов и добавок к моторным топливам является актуальным и перспективным направлением. Разработка каталитических технологий позволяет решать две практически важные задачи, связанные с вопросами переработки данного вида антропогенных отходов и расширением ресурсной базы топливно-энергетического комплекса [1-3]. Пиролизную жидкость, полученную в процессе быстрого пиролиза из иловых осадков (ППИО) [3], следует рассматривать в качестве дополнительного сырьевого источника для расширения ресурсной базы нефтеперерабатывающих предприятий. При этом ППИО имеет ряд особенностей и недостатков, сходных с известными предшественниками углеводородных топлив: сырой нефтью и лигноцеллюлозной бионефтью. Так, ППИО характеризуется крайне высоким содержанием N и более низким, чем в нефтяном сырье, содержанием S. При этом большое количество O и воды приближает ППИО к бионефти. По плотности и теплотворной способности ППИО занимает промежуточное положение между сырой нефтью и бионефтью. Перспективным направлением применения ППИО представляется интеграция данного вида высоковязкого продукта быстрого пиролиза иловых осадков в сырьевую базу нефтеперерабатывающих предприятий для получения биокомпонентов моторных топлив или ценных химических соединений после предварительной каталитической гидроконверсии, которая направлена на снижение содержания гетероатомов и улучшение физико-химических свойств ППИО (вязкость, плотность, фракционный и компонентный составы).

В данной работе проведено исследование процесса гидроконверсии ППИО в присутствии MoNiN/γ-Al_2O_3 и MoNiS/P-γ-Al_2O_3 катализаторов. Каталитический процесс гидроконверсии ППИО проводился в реакторе периодического действия (автоклав) при 350 °C, 375 °C и 400 °C, давлении H_2 – 7,7 МПа (при 25 °C). Продолжительность обработки при целевой температуре составляла 3 ч. Комплексный анализ полученных жидких продуктов гидроконверсии ППИО проводился методами ГХ-МС, ИК-спектроскопии, SimDist, ГПХ, ГХ-ГХ и пр., катализаторы до и после целевого процесса изучались методами РФА, ПЭМВР, CHNS-анализа, РФлА. В гидроконверсии ППИО на катализаторах

MoNiN/γ-Al_2O_3 и MoNiS/P-γ-Al_2O_3 отмечено эффективное удаление гетероатомов из исходного сырья (O, N, S) и значительное изменение компонентного состава жидких продуктов. Показано, что в процессе гидроконверсии ППИО происходит увеличение содержания алифатических соединений, что свидетельствует об эффективной гидродеоксигенации кислот, а также липидов, входящих в состав исходного сырья. Кроме того, наблюдается гидрокрекинг и гидрирование высокомолекулярных соединений, что объясняется повышением доли фенолов, ароматических соединений и циклоалканов в получаемых жидких продуктах. При анализе фракционного состава установлено, что использование сульфидных катализаторов позволяет увеличить долю светлых фракций (н.к.-360℃) до 75,6 мас. % по сравнению с исходным сырьем (45,5 мас. %) и снизить содержание высококипящих фракций. Показано, что термическое превращение ППИО при 375 °C в присутствии водорода является менее эффективным подходом по сравнению с процессом каталитической гидроконверсии. В результате исследования отработанных нитридных и сульфидных катализаторов обнаружено, что в целевом процессе происходит аккумулирование металлов (Si, Fe, Cr, Ca), в том числе за счет взаимодействия материала используемого реактора с высокоагрессивной реакционной средой. На основании полученных результатов можно заключить, что процесс гидроконверсии ППИО в присутствии сульфидных катализаторов является эффективным подходом по получению биокомпонентов топлив, однако необходима дальнейшая разработка технологических решений (предварительное фракционное разделение с получением отдельных фракций с их последующей гидрообработкой, последовательная гидробработка, отделение воды и т.д.) по снижению негативного влияния исходного сырья на стабильность применяемых катализаторов и коррозионную стойкость используемого оборудования.

Литература:

[1] Syed-hassan S.S.A., Wang Y., Hu S., Su S., Xiang J. // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2017. V.80, P.888-913.
[2] Tyagi V.K, Lo S.L. // Renew. Sustain. Energy Rev. 2013, 25, P. 708–728.
[3] Hušek M, Moško J, Pohořelý M. // J Environ Manage. 2022,315. 10.1016/j.jenvman.2022.115090
[4] Manara P., Zabaniotou A. // Renew. Sustain. Energy Rev. 2012, 16, P. 2566–2582.

УД-4-34

Восстановительное каталитическое фракционирование лигноцеллюлозной биомассы: новый перспективный метод комплексной переработки растительного сырья

Таран О.П.[1,2], Мирошникова А.В.[1], Сычев В.В.[1], Кузнецов Б.Н.
1 – Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия
2 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
taran.op@icct.krasn.ru; oxanap@catalysis.ru

Проблемы загрязнения окружающей среды и глобального потепления, вызванного увеличением концентрации CO_2 в атмосфере, вызванные возрастающим использованием ископаемых органических ресурсов (угля, нефти, природного газа), стимулируют исследования, направленные на расширенное использование возобновляемой углерод-нейтральной лигноцеллюлозной биомассы (ЛЦБ).

К ЛЦБ относятся: отходы древесины, твердые отходы растениеводства (початки кукурузы, шелуха подсолнечника и т.п.), а также высокопродуктивные травянистые культуры (мискантус, просо, топинамбур и др.). Основные компоненты лигноцеллюлозы являются биологическими полимерами (целлюлоза (40-50%), гемицеллюлозы (16-33%) и ароматический полимер — лигнин (15-30%)), связанными между собой в сложную жесткую матрицу, поэтому для селективного превращения биомассы в продукты с высокой добавочной стоимостью требуется термическая и сольволитическая обработка.

Традиционные технологии переработки древесины, реализованные на предприятиях ЦБК и в гидролизной промышленности, направлены на выделение и использование полисахаридов, а лигнин, выделяющийся в процессе сульфатной, сульфитной или сернокислотной варки, остается в качестве экологически опасного, содержащего серу отхода, поскольку в процессе варки он конденсируется и становится устойчивым для переработки.

Для перевода химической промышленности на возобновляемое сырьё необходимы технологии комплексной переработки всех компонентов лигноцеллюлозной биомассы. Наиболее перспективные интегрированные процессы каталитической переработки биомассы включают, в качестве ключевой стадии, ее фракционирование на целлюлозу, сахара и лигнин, дальнейшей конверсией которых получают разнообразные химические продукты и жидкие биотоплива [1].

Восстановительное каталитическое фракционирование (ВКФ), в соответствии с концепцией — «lignin first», является перспективным направлением в переработке растительной биомассы. Этот подход позволяет объединить фракционирование лигноцеллюлозной биомассы, каталитическую деполимеризацию лигнина и стабилизацию низкомолекулярных продуктов. Процесс деполимеризации лигнина осуществляется в присутствии металлических катализаторов, закрепленных на устойчивых носителях в среде водорода или восстанавливающего агента.

Наиболее распространенными растворителями являются субкритические спирты (метанол, этанол, пропанол, бутанол) и их смеси с водой. В процессе органосольвентной варки и каталитического фракционирования спирты выступают не только в роли растворителей, но и как реагенты. Они алкилируют и восстанавливают промежуточные продукты дефрагментации лигнина, что приводит к снижению выходов продуктов реакций реполимеризации.

В ВКФ используются катализаторы как на основе благородных металлов (например, Pd, Pt или Ru), так и менее дорогих (например, Ni). В присутствии этих катализаторов существенно увеличивается степень деполимеризации лигнина и возрастает выход мономерных продуктов. ВФК древесины в присутствии твердых бифункциональных катализаторов позволяет получать ароматические мономеры из лигнина, полиолы из гемицеллюлоз и твердый целлюлозный остаток [2].

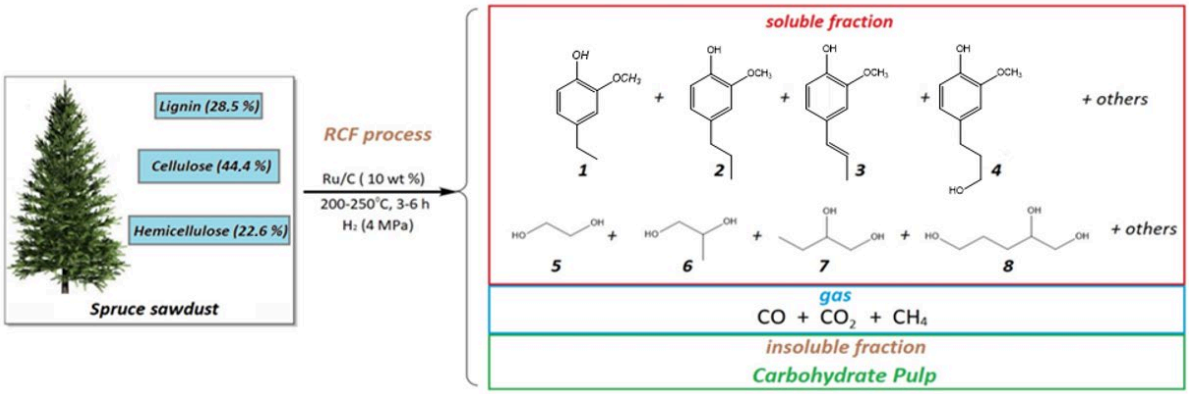


Рис. 1. Основные продукты ВКФ древесины ели [2].

Последнее время, достигнуты существенные успехи в разработке процессов ВКФ. В некоторых работах, для древесной биомассы достигаются выходы ароматических мономерных фенолов (пропилгваякола, пропенилгваякола, пропилсирингола, пропенилсирингола и т.п.) выше 50 % от содержания нативного лигнина в сырье [2-4].

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

Литература:

[1] Taran O.P., Gromov N.V., Parmon V.N. // Sustainable Catalysis for Biorefineries /eds. Frusteri F., Aranda D., Bonura G. The Royal Society of Chemistry/ 2018. P. 25-64.
[2] Miroshnikova A., Kazachenko A., Kuznetsov B., Taran O. // Catalysis in Industry. 2022. V.14. P. 231-250.
[3] Sychev V. V., Taran O. P., Kuznetsov B. N. // J. Sib. Fed. Univ. Chem. 2023. V.6. C. 202–215.
[4] Taran O.P., Miroshnikova A.V., Baryshnikov S.V., Kazachenko A.S., Skripnikov A.M., Sychev V.V., Malyar Y.N., Kuznetsov B.N. // Catalysts. 2022. V. 12. P. 1384.

УД-4-35

Изучение влияния переходных металлов на активность платиносодержащих катализаторов дегидрирования жидких органических субстратов для систем хранения водорода

Васильева А.В.[1], Каленчук А.Н.[1,2], Кустов А.Л.[1,2], Кустов Л.М.[1,2]
1 – Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия
2 – Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
any38469323@yandex.ru

Хранение водорода в жидких органических субстратах (LOHC – liquid organic hydrogen carrier) на сегодняшний день является одной из потенциальных альтернатив баллонному хранению. LOHC представляют собой пару углеводородов (УВ), как правило, арен-нафтен, способных к многократным циклам гидрирования-дегидрирования. Важным условием для использования систем LOHC в холодное время года являются низкие температуры замерзания субстратов, что существенно ограничивает их практический выбор [1]. К числу последних относится система 1-метилдекалин (1-МД) - 1-метилнафталин (1-МН), в которой температуры плавления обоих субстратов составляют порядка -22°C, что ниже, чем у подавляющего большинства известных систем LOHC. Однако, отвечающий за выделение водорода 1-МД существует в виде четырех пространственных изомеров, что обуславливает дополнительные стерические затруднения при адсорбции субстрата на катализаторе в реакции дегидрирования. Настоящая работа направлена на исследование и разработку эффективных каталитических систем, которые бы обеспечивали максимальную конверсию изомеров 1-МД в реакции дегидрирования без побочных реакций (крекинга, гидрогенолиза, поликонденсации и проч.).

Известно, что активным компонентом катализаторов дегидрирования нафтенов является платина, которую, во избежание побочных реакций, наносят на инертные носители. В то же время, для эффективного протекания целевой реакции требуются довольно большие концентрации платины (3-5% масс.). Нанесение переходных металлов, в частности никеля и хрома, на углеродные носители позволяет снизить количество необходимой платины (до 0,5% и менее) без существенной потери активности и селективности катализаторов [2-3], а значит и его стоимость. Исследование влияния переходных металлов на активность катализаторов проводили на синтезированных самостоятельно образцах с содержанием платины 0,2% мас., нанесенной на различные типы носителей: окисленный Сибунит (далее – C_{ox}), промышленный никель-хромовый катализатор, оксид циркония, стабилизированный лантаном, а также на биметаллические системы Ni-Cr/C_{ox} и Fe-Mn/C_{ox}.

Оценку активности и селективности катализаторов проводили в реакции дегидрирования 1-МД на установке проточного типа в реакторе со стационарным слоем катализатора (загрузка катализатора 0,26 см^3, фракция 0,25-0,5 мм) при атмосферном

давлении, объемной скорости подачи субстрата 3,5 $ч^{-1}$, температурах 280-320°С. Катализаторы перед реакцией активировали *in situ* в токе водорода (30 мл/мин) в течение 2 ч. Анализ продуктов реакции осуществляли методом газовой хроматографии.

На основании полученных данных были рассчитаны скорости выделения водорода (ммоль H_2/г(Pt)·мин) на различных образцах катализаторов: максимальные скорости выделения водорода были достигнуты на образцах 0,2%Pt/3Fe-1,5Mn/C_{ox} и 0,2%Pt/ZrO_2-La_2O_3. По результатам исследования активности синтезированных катализаторов в целевой реакции и изучения их физико-химическими методами анализа (ТПВ, ИК-спектроскопии, РФЭС, ПЭМ) установлено, что модификация углеродного носителя переходными металлами положительно влияет на активность наносимой платины в реакции дегидрирования. При этом, Pt-катализаторы, нанесённые на систему Fe-Mn/C_{ox}, более эффективны по сравнению с нанесенными на систему Ni-Cr/C_{ox}, что, видимо, связано со способностью Fe и Mn восстанавливать платину до металлического состояния. Наибольшую активность демонстрирует Pt-катализатор, нанесенный на модифицированный оксид циркония, тогда как модификация переходными металлами лишь снижает его активность. Это, по всей видимости, также обусловлено способностью немодифицированного оксида циркония восстанавливать катионы платины до металлического состояния, а также с несколько большим диаметром пор носителя, по сравнению с Сибунитом, и, соответственно, большей доступностью активных центров платины для объемных молекул субстрата.

Литература:

[1] Кустов Л. М., Каленчук А. Н., Богдан В. И. // Успехи химии. - 2020. – Т. 89. – С. 897-916.
[2] Богдан Т. В., Каленчук А.Н., Максимов С. В., Богдан В. И. // Журнал Физической Химии. Кинетика и катализ. - 2021. – Т. 95. -№ 3. – 1-8.
[3] Kalenchuk A. N., Bogdan V. I., Dunaev S. F., Kustov L. M. // International Journal of Hydrogen Energy. - 2018. - V. 43. - P. 6191-6196.

УД-4-36

Дизайн бифункциональных гетерогенных катализаторов для конверсии лигноцеллюлозной биомассы

Матвеева В.Г.[1], Сульман М.Г.[1], Никошвили Л.Ж.[1], Манаенков О.В.[1], Григорьев М.Е.[1], Сульман А.М.[1], Герасимов Е.Ю.[2], Сараев А.А.[2], Каичев В.В.[2]
1 – Тверской государственный технический университет, Тверь, Россия
2 – Институт катализа им. Г. К. *Борескова* СО РАН, *Новосибирск, Россия*
matveeva@science.tver.ru

Дизайн бифункциональных гетерогенных катализаторов является быстро развивающейся перспективной областью исследований, поскольку бифункциональные катализаторы создают широкие возможности для интеграции различных каталитических процессов в одном аппарате. Тем самым реализуются современные принципы «зеленой» химии и устойчивого развития химических производств. В производстве компонентов жидких топлив, а также ценных химических «соединений-платформ» для тонкого органического синтеза на основе высокомолекулярных компонентов растительной биомассы бифункциональные каталитические материалы, содержащие кислотно-основные центры Бренстеда и Льюиса (БКЦ и ЛКЦ), могут катализировать превращение исходных субстратов, исключая сложные стадии выделения и очистки продуктов реакции.

Принимая во внимание как углеродно-нейтральную основу, так и концепцию безотходной экономики, в настоящее время является общепризнанным, что каталитическая валоризация возобновляемого и доступного сырья, к которому относится растительная биомасса, в устойчивую энергию, химикаты и материалы является многообещающим подходом [1]. Этанол, глицерин, янтарная, молочная и левулиновая кислоты (ЛК), относящиеся к так называемым «соединениям-платформам», обладают огромным потенциалом для синтеза полимеров и компонентов жидких топлив. Особое место занимают фурановые соединения, такие, как фурфурол (ФФ) и 5-гидроксиметилфурфурол (ГМФ), которые могут быть получены в одну стадию из растительных полисахаридов. Также, ценным соединением, получаемым на основе ЛК, является гамма-валеролактон (ГВЛ) – основа создания так называемых «валериановых» топлив.

Процессы трансформации растительных полисахаридов, а также получения ГВЛ и фурановых соединений идут в присутствии гетерогенных катализаторов, которые для обеспечения высокой эффективности (активности и селективности) должны содержать активные центры различной природы. В рамках данной работы было показано, что бифункциональные системы (катализаторы на основе металлосодержащих частиц, иммобилизованных в порах оксидных носителей; катализаторы на основе моно- и биметаллических частиц металлов (Ru, Pd, Co, Cu), а также магнитных частиц, иммобилизованных в порах сшитых полимеров) могут быть успешно использованы в

процессах трансформации растительных полисахаридов, а также таких «соединений-платформ», как ЛК и ФФ [2-4]. Так, в процессе гидрогенолиза целлюлозы в субкритической воде применение Ru-содержащих магнитоотделяемых катализаторов, как на основе органических (сверхсшитого полистирола), так и неорганических носителей, позволило обеспечить селективность по пропиленгликолю и этиленгликолю порядка 20% при 100% конверсии [5]. При этом магнитоотделяемый полимерный катализатор характеризовался лучшей намагниченностью, а также более высокой активностью. Биметаллические каталитические системы на основе наночастиц палладия и меди, стабилизированных в порах сверхсшитого полистирола, проявили улучшенные характеристики в реакции селективного гидрирования ФФ до фурфурилового спирта. Частицы Pd-Cu со структурой сплава наряду с высокой активностью обеспечили 100% конверсию ФФ и селективность по целевому продукту 95.2%. В реакции гидрирования ЛК было установлено, что использование бифункциональных систем на основе наночастиц RuO_2, нанесенных на алюмосиликатные носители различных типов, содержащих на поверхности БКЦ и ЛКЦ, позволяют синтезировать ГВЛ с выходом 100% в мягких условиях. Однако при этом важным является сила кислотных центров: слишком высокая концентрация ЛКЦ, хотя и позволяет заметно ускорить процесс, одновременно с этим приводит к карбонизации поверхности катализатора и постепенному снижению его активности при повторном использовании. Каталитические системы на основе полимерных носителей (таких, как сверхсшитые ароматические полимеры) лишены этого недостатка. В случае полимерных катализаторов повысить активность катализатора возможно путем внедрения второго металла. Так, было показано, что Co оказывает положительное влияние на распределение рутений содержащей активной фазы в порах сверхсшитого полистирола.

Разработка новых бифункциональных катализаторов сопровождается получением новых знаний о зависимости «структура-свойство», что позволит предложить эффективные подходы к оптимизации процессов переработки компонентов растительной биомассы.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 23-79-00009.

Литература:

[1] Li T. et al. // Fuel. 2020. V. 272. P. 117717.
[2] Nikoshvili, L.Z.; Matveeva, V.G.// Catalysts 2023, 13, 1213.
[3] Matveeva, V.G.; Bronstein, L.M. //Nanomaterials 2023, 13, 2274.
[4] D.A. Abusuek, O.P. Tkachenko, A.V. Bykov, A.I. Sidorov, V.G.Matveeva, M.G.Sulman, L.Zh.Nikoshvili. //Catalysis Today, 423, 2023, 113885.
[5] Manaenkov, O.; Nikoshvili, L.; Bykov, A.; Kislitsa, O.; Grigoriev, M.; Sulman, M.; Matveeva, V.; Kiwi-Minsker, L. //Molecules 2023, 28, 8126.

УД-4-37

Фракционирование биомассы древесины осины с получением микрокристаллической, микрофибриллированной и нанофибриллированной целлюлоз, ксилана и этаноллигнина

Кузнецов Б.Н.[1,2], Чудина А.И.[1], Гнидан Е.В.[1,2], Таран О.П.[1,2]
1 – Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия
2 – Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия
bnk-icct@yandex.ru

Актуальной задачей является разработка методов биорефайнери возобновляемой лигноцеллюлозной биомассы, обеспечивающих полное использование всех её компонентов: целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина. К числу наиболее перспективных из них относятся методы, основанные на фракционировании биомассы путем интеграции каталитических и экстракционных процессов [1-4]

Нами предложен новый метод экстракционно-каталитического фракционирования основных компонентов биомассы древесины осины с получением микрокристаллической, микрофибриллированной и нанофибриллированной целлюлоз, ксилана и этаноллигнина.

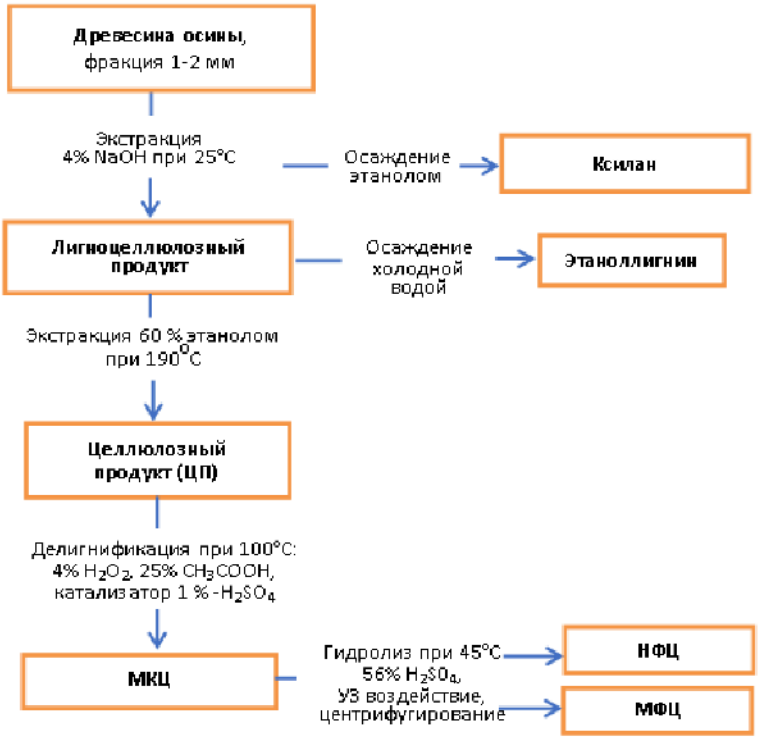


Рис.1. Схема экстракционно-каталитического фракционирования древесины осины

Ксилан выделяют с выходом 10,2 мас. % водно-щелочной экстракцией древесины при комнатной температуре, этаноллигнин извлекают с выходом 11,2 мас. % экстракцией древесины, не содержащей ксилан, 60 %-ным этанолом при 190 °C. Лигноцеллюлозный остаток, образующийся после экстракции из древесины ксилана и этаноллигнина, подвергают пероксидной каталитической делигнификации в среде

уксусная кислота-вода при 100 °С с получением микрокристаллической целлюлозы (МКЦ). Далее МКЦ подвергают гидролизу 56 % серной кислотой и УЗ-воздействию с целью получения микрофибриллированной целлюлозы (МФЦ) и нанофибриллированной целлюлозы (НФЦ). Выход МФЦ составляет 14,4 мас.%, а НФЦ 19,0 мас.%. Средний гидродинамический размер частиц НФЦ равен 36,6 нм, индекс кристалличности – 0,86 и среднее значение дзета-потенциала -41,5 мВ.

Состав и строение ксилана, этаноллигнина, целлюлозного продукта, МКЦ, МФЦ и НФЦ, полученных из древесины осины, установлены методами элементного и химического анализа, ИКС, РФА, СЭМ, ГХ, ГПХ, АСМ, ДРС, ТГА.

Образец МФЦ сформирован агрегатами, длина которых варьируется от 4 до 25 мкм, а толщина от 2 до 6 мкм. Для образца НФЦ характерна волокнистая паутинчатая структура. Диаметр пучков нановолокон находится в диапазоне от 0,4 до 4 мкм, а длина превышает десятки микрометров.

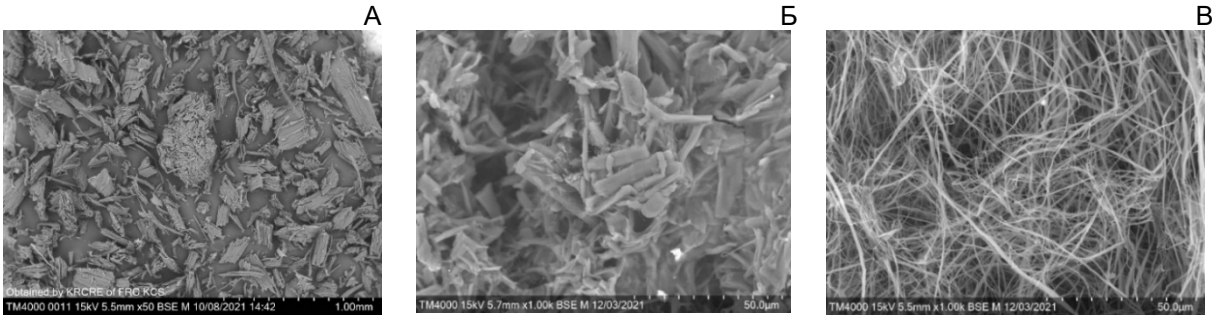


Рис.2. СЭМ-изображения образцов МКЦ (А), МФЦ (Б) и НФЦ (В)

Полученные из древесины осины продукты востребованы во многих областях. Ксилан применяется для получения ксилозы, фурфурола, многоатомных спиртов и органических кислот. МКЦ применяется в фармацевтической и пищевой промышленности. МФЦ и НФЦ имеют широкие перспективы использования в медицине, в производстве нанокомпозитных материалов и в других отраслях. Этаноллигнин может использоваться для получения сорбентов, фенольных соединений и жидких биотоплив.

Литература:

[1] Kuznetsov B.N., Chudina A.I., Kazachenko A.S., Fetisova O.Y., Borovkova V.S., Vorobyev S.A., Karacharov A.A., Gnidan E.V., Mazurova E.V., Skripnikov A.M., Taran O.P. // Polymers. 2023. V.15. Is.12. P.2671.

[2] Kuznetsov B.N., Sudakova I.G., Garyntseva N.V., Skripnikov A.M., Pestunov A.V., Gnidan E.V. // Wood Science and Technology. 2022. Vol. 57. P.173–196

[3] Kuznetsov B.N., Miroshnikova A.V., Kazachenko A.S., Baryshnikov S.V., Malyar Yu.N., Yakovlev V.A., Skripnikov A.M., Fetisova O.Yu., Yong Xu, Taran O.P. // Catalysts. 2023. V.13. P.413.

[4] Kuznetsov B.N., Sudakova I.G., Garyntseva N.V., Tarabanko V.E., Yatsenkova O.V., Djakovitch L., Rataboul F. // Catalysis Today. 2021. Vol.375. pp.132-144.

УД-4-38

Быстрый метод получения эффективного биогибридного катализатора Pd/*P.yeei* для реакций кросс-сочетания

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

В настоящее время наночастицы (НЧ) палладия являются одним из наиболее используемых и эффективных катализаторов образования связи углерод-углерод, углерод-гетероатом и реакций гидрирования [1]. Обычно для получения НЧ металлов на различных подложках используются химические способы. Однако, растущий интерес к разработке «зеленых» методов синтеза нанокатализаторов привлекает больше внимания к биотрансформации, как способу контролируемого формирования наноструктур. Биологический синтез НЧ масштабируется, обеспечивает контроль размера и формы частиц. Пути био-восстановления используют способность некоторых бактериальных клеток восстанавливать предшественники металлов с помощью донора электронов, что обычно приводит к образованию НЧ металлов на поверхности клеток. Преимущества использования микроорганизмов в качестве нанофабрик многочисленны: они экологически безопасны и зачастую дешевле химических методов. Синтезированные бактериями наночастицы демонстрируют активность на уровне или превосходят химически синтезированные НЧ в широком спектре реакций [2, 3].

В данной работе представлен метод быстрого формирования наночастиц палладия с помощью бактерий *Paracoccus yeei* VKM B-3302 путем барботирования суспензии микроорганизмов и ацетата палладия в течении двух минут. Ферменты играют решающую роль в формировании наночастиц палладия. Только живые клетки бактерий способны формировать наночастицы, которые проявляет высокую активность в реакции Мизороки-Хека. Таким образом, используя аэробные бактерии, возможно быстро получить катализатор, активность которого в реакции Мизороки-Хека сопоставима с коммерческим катализатором Pd/C.

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

Литература:

[1] N. Joudeh, A. Saragliadis, G. Koster, P. Mikheenko, D. Linke, Synthesis methods and applications of palladium nanoparticles: A review, Frontiers in Nanotechnology, 4 (2022).
[2] S.U.R. Qamar, J.N. Ahmad, Nanoparticles: Mechanism of biosynthesis using plant extracts, bacteria, fungi, and their applications, Journal of Molecular Liquids, 334 (2021).
[3] C. Egan-Morriss, R.L. Kimber, N.A. Powell, J.R. Lloyd, Biotechnological synthesis of Pd-based nanoparticle catalysts, Nanoscale Adv, 4 (2022) 654-679.

УД-4-39

Особенности деградации и методы оценки стабильности электрокатализаторов для водородной энергетики

Алексеенко А.А., Паперж К.О., Могучих Е.А., Павлец А.С., Астравух Я.В., Панкова Ю.А., Панков И.В.
Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия
aalekseenko@sfedu.ru

Одним из важнейших компонентов топливного элемента с протонообменной мембраной (ТЭПОМ) являются пористые каталитические слои, содержащие катализатор, в которых реализуются электрохимические реакции, производящие электроэнергию и воду из водорода и кислорода. Чем выше качество (функциональные характеристики) электрокатализатора, тем большей мощностью и продолжительностью работы могут характеризоваться ТЭПОМ.

Электрокатализатор для ТЭПОМ (анодный или катодный) представляет собой наночастицы платины и ее сплавов с другими металлами, распределённые по поверхности углеродного носителя [1]. Основные требования к электрокатализаторам, которые выдвигаются производителями ТЭПОМ – высокая активность в реакции электровосстановления кислорода (РВК), повышенная площадь электрохимически активной поверхности (ЭХАП), и высокая стабильность в ходе работы ТЭПОМ [2].

В публикациях последних лет широко обсуждается вопрос о природе явлений, приводящих к снижению активности катализаторов, а, следовательно, и всего ТЭПОМ. Такое явление принято называть деградацией материала. Установлено, что деградация электрокатализатора может быть связана с процессами, влияющими на нано/микроструктуру, и, как следствие, на электрохимическое поведение материала (Рис. 1а) [3]:

1) растворение наночастиц платины малого размера (менее 3 нм);
2) переосаждение платины из мелких наночастиц на более крупные;
3) селективное растворение d-металлов из биметаллических наночастиц;
4) агломерация наночастиц в ходе их поверхностной диффузии;
5) изменение формы наночастиц;
6) окисление углеродного носителя, обусловливающее отрыв наночастиц платины и потерю их контакта с носителем;
7) отравление поверхности платины, обусловленное хемосорбцией некоторых соединений в процессе работы ТЭПОМ.

Важно понимать, что вопрос о вкладе того или иного механизма в процесс деградации катализатора в зависимости от его состава, структуры и условий эксплуатации изучен недостаточно.

Добиться сочетания высоких значений каталитической активности и стабильности является сложной задачей, поскольку эти параметры антибатно зависят от структурно-морфологических характеристик платиносодержащих электрокатализаторов [4]. Среди различных путей решения проблемы долговечности Pt-содержащих катализаторов нами были предприняты следующие подходы: получение катализаторов на основе равноразмерных и равномерно распределенных по поверхности углеродного носителя Pt и PtM наночастиц, где M = Co, Ni, Cu; модифицирование углеродных и создание композитных носителей, менее подверженных процессам окисления [5-8].

Благодаря применению указанных подходов нам удалось получить ряды электрокатализаторов, характеризующихся повышенной стабильностью, а также сделать прогноз их поведения в различных условиях работы ТЭПОМ [9].

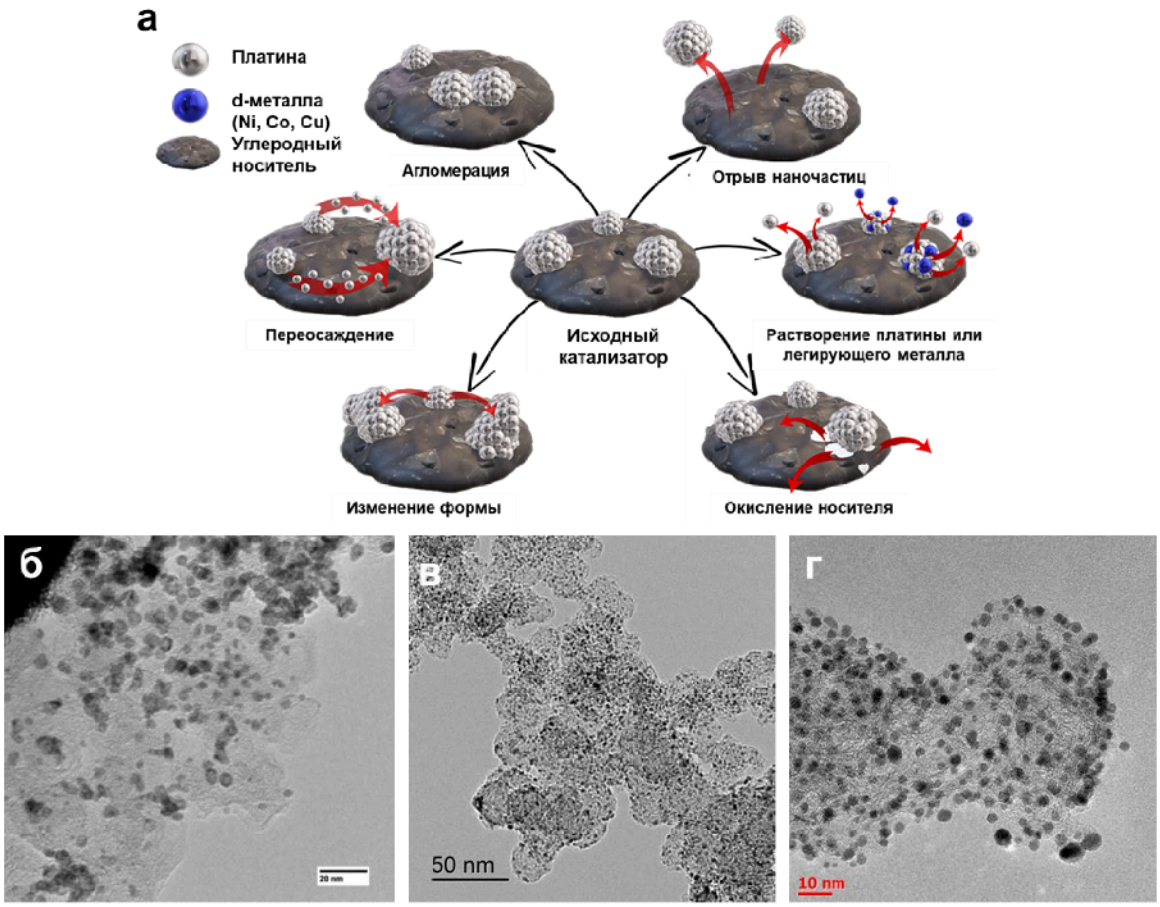


Рис. 1. Схематическое изображение механизмов деградации электрокатализаторов, содержащих наночастицы платины или ее сплавов на поверхности углеродного носителя (а). Просвечивающая электронная микроскопия образцов катализаторов: PtCu/C (б), Pt/C (в), PtCu/C-N (г).

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-79-10162 реализуемого в Южном федеральном университете, https://rscf.ru/project/24-79-10162/

Литература:

[1] Cruz-Martínez H., Rojas-Chávez H., Matadamas-Ortiz P.T. Current progress of Pt-based ORR electrocatalysts for PEMFCs: An integrated view combining theory and experiment // Materials Today Physics. 2021. V. 19 P. 100406.
[2] Yang Z., Chen M., Xia M., Wang M., Wang X., An effective and durable interface structure design for oxygen reduction and methanol oxidation electrocatalyst // Appl Surf Sci. 2019. V.487. P. 655–663.
[3] Paperzh K., Alekseenko A., Danilenko M., Pankov I., Guterman V.E., Advanced Methods of Controlling the Morphology, Activity, and Durability of Pt/C Electrocatalysts // ACS Applied Energy Materials. 2022. V.5. P. 9530–9541.
[4] Гутерман, В.Е., Беленов, С.В., Алексеенко, А.А., Табачкова, Н.Ю., Волочаев В.А., О связи активности и стабильности нанесенных платиноуглеродных электрокатализаторов // Электрохимия. 2017. Т.53. С. 602–608.
[5] Alekseenko A.A., Moguchikh E.A., Safronenko O.I., Guterman V.E., Pt/C electrocatalysts based on the nanoparticles with the gradient structure // International Journal of Hydrogen Energy. 2018. V. 43. P. 22885–22895.
[6] Могучих Е.А., Паперж К.О., Алексеенко А.А., Грибов Е.Н., Гутерман В.Е., Активность и стабильность платинового наноструктурного катализатора, нанесенного на допированный азотом углеродный носитель // Электрохимия. 2022. Т.58. С. 295–306.
[7] Paperzh K., Alekseenko A., Safronenko O., Volochaev V., Pankov I., Guterman V., Stability and activity of platinum nanoparticles in the oxygen electroreduction reaction: is size or ordering of primary importance? // Beilstein J. Nanotechnol. 2021. V. 12. P. 593–606.
[8] Pavlets, A.S., Alekseenko, A.A., Nikolskiy, A.V., Pankov, I.V., Guterman, V.E., Effect of the PtCu/C electrocatalysts initial composition on their activity in the de-alloyed state in the oxygen reduction reaction International // Journal of Hydrogen Energy. 2022. V.47. P. 30460–30471
[9] Paperzh K.O., Pavlets A.S., Alekseenko A.A., Pankov I.V., Guterman V.E., Accelerated Stress Tests for Pt/C Electrocatalysts: An Approach to Understanding the Degradation Mechanisms // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2024. V.952. P. 117972.

УД-4-40

Использование водородного насоса для выделения чистого водорода из продуктов паровой конверсии оксигенатов

Бадмаев С.Д., Беляев В.Д., Собянин В.А.
Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
sukhe@catalysis.ru

В последнее время водород рассматривается как альтернативный и экологически чистый энергоноситель. Традиционные способы получения водорода – каталитические превращения углеводородов – обычно сопровождаются образованием таких продуктов как CO, CO_2 и CH_4. Следовательно, эффективная технология очистки водорода является актуальной задачей, как для промышленного, так и для энергетического секторов. На сегодняшний день известны следующие технологии разделения водорода: криогенная, адсорбционная, мембранная и электрохимическая. Среди указанных способов, метод электрохимической очистки водорода в устройстве, названном «водородный насос» представляет интерес с точки зрения энергоэффективности и простоты в эксплуатации.

В данной работе представлены результаты электрохимического выделения чистого водорода из реформата паровой конверсии оксигенатов, таких как метанол, диметоксиметан (ДММ) и диметиловый эфир (ДМЭ) с помощью водородного насоса с полимерной протонпроводящей мембраной на основе полибензимидазол [1,2].

Показано, что бифункциональные катализаторы CuO-ZnO/γ-Al_2O_3 и CuO-CeO_2/γ-Al_2O_3, разработанные в Институте катализа весьма эффективны в реакциях паровой конверсии вышеупомянутых оксигенатов [3,4]. В частности, эти катализаторы при атмосферном давлении, 300 ^oC обеспечивают полное превращение сырья и получение обогащенной водородом (~70 об.%) смеси с незначительным содержанием CO (~0,5 об.%), которую без какой-либо предварительной очистки можно подавать в водородный насос для выделения чистого водорода. Изучены вольтамперные характеристики водородного насоса и оценены энергетические потери при электрохимической очистке реформата. Результаты исследования имеют важное значение для разработки компактного устройства получения чистого водорода из синтетических химических энергоносителей, таких как – метанол, ДММ и ДМЭ.

Литература:

[1] Бадмаев С.Д., Кузнецова А.Д., Беляев В.Д., Снытников П.В., Собянин В.А. // Патент RU216707U1 2023 г.
[2] Бадмаев С.Д., Кузнецова А.Д., Беляев В.Д., Собянин В.А. // Патент RU2803569C1 2023 г.
[3] Badmaev S.D., Sobyanin V.A. Catalysis Today. 2020. V.348. P.9-14.
[4] Pechenkin A.A., Badmaev S.D., Belyaev V.D., Sobyanin V.A. // Appl. Catal. B.. 2015. V.166-167. P.535-543.

УД-4-41

Моноатомные катализаторы для получения водорода из газообразной муравьиной кислоты

Булушев Д.А.[1,2], Булушева Л.Г.[2]
1 – Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия
2 – Институт неорганической химии им А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
dmitri.bulushev@catalysis.ru

Один литр муравьиной кислоты (МК) содержит 53.4 г H_2, что соответствует содержанию H_2 при давлении около 600 бар. Водород может быть получен из этой кислоты разложением при низких температурах с использованием нанесённых металлических катализаторов. Одновременное образование CO_2 не является проблемой, так как МК достаточно легко можно получить из возобновляемой биомассы [1, 2] или гидрированием CO_2 [3].

В традиционных нанесённых катализаторах активные центры обычно находятся на поверхности наночастиц металла и стабилизированы соседними атомами металла. В моноатомных катализаторах (single-atom catalysts, SACs) активные атомарные центры стабилизированы центрами носителя. В докладе обсуждается получение H_2 из МК с использованием нанесённых моноатомных катализаторов. Рассмотрены Pt, Pd и Ni катализаторы, нанесённые на углеродные носители, допированные азотом (N-C), и на ковалентные триазиновые каркасы (CTFs). Исследовали также моноатомные Ni катализаторы на сульфиде молибдена. Атомарное состояние металла и отсутствие наночастиц в образцах подтверждали методами HAADF/STEM, XPS, XANES/EXAFS в образцах после реакции, а также методом ИК-спектроскопии адсорбированного CO.

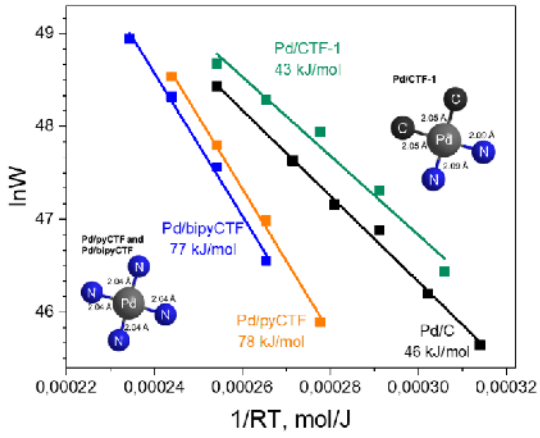


Рис. 1. Зависимости Аррениуса для разложения МК на 1% Pd катализаторах (2 об% HCOOH/He)

Показано, что для Pt/N-C и Pd/N-C систем наночастицы образовывались уже при низких концентрациях металла (>0.3%) [4], в то время как для некоторых ковалентных триазиновых каркасов (CTF-1, pyCTF, bipyCTF) фактически весь Pd при концентрации 1% был распределён на поверхности носителя в атомарной форме [5]. В 1% Ni/N-C

катализаторе металл также находился в атомарной форме. Образование наночастиц Ni не было обнаружено и для Ni/MoS_2 катализатора при содержании Ni 10%. Однако, в этом случае приготовление катализатора было осуществлено не пропиткой носителя раствором соли металла, как в других случаях, а термолизом смеси $(NH_4)_2MoS_4$ и $Ni(CH_3COO)_2$ при 873 К.

Полученные Pt/N-C и Pd/N-C катализаторы проявили более высокую каталитическую активность, стабильность и селективность в реакции получения H_2 из МК, чем Pt/C и Pd/C катализаторы с наночастицами металла со средним размером менее 2.5 нм. Аналогичная особенность наблюдалась и для Pd/CTF-1 катализатора (Рис. 1). Однако, Pd/pyCTFs и Pd/bipyCTFs катализаторы проявили значительно более низкую активность. Результаты были объяснены различной природой моноатомных центров, выявленной методом EXAFS. Так, в первом катализаторе образовывались центры Pd, связанные с двумя атомами углерода и двумя атомами азота, в то время как в других катализаторах атомарные Pd центры были окружены четырьмя атомами азота.

Каталитические свойства моноатомного Ni/N-C катализатора с Ni-N_4 центрами были близки к свойствам Ni/C катализатора со средним размером частиц 3.9 нм [6]. Квантово-химические расчеты профиля реакции, проведённые для моноатомного катализатора, показали, что скорость-лимитирующей стадией является рекомбинация атомов водорода, адсорбированных на атоме Ni и близлежащем азотном центре. MoS_2 тоже был активным в реакции получения H_2 из МК, однако, формирование моноатомных Ni центров на MoS_2 существенно увеличивало активность и стабильность катализатора.

В последнее время моноатомные катализаторы привлекают значительный интерес исследователей. В Китае начинают применяться новые технологии на основе таких катализаторов [7]. Причинами использования моноатомных катализаторов являются эффективное использование ценных металлов, где каждый атом является доступным для реагентов, а также улучшенные каталитические свойства активных центров, обладающих высокой активностью, селективностью и стабильностью в реакциях.

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

Литература:

[1] Bulushev D.A., Ross J.R.H. // ChemSusChem. 2018. V.11. P. 821-836.
[2] Gromov N.V., Medvedeva T.B., et al. // RSC Advances. 2020. V.10. P. 28856-28864.
[3] Bulushev D.A., Ross J.R.H.// Catalysis Reviews. 2018. V.60. P. 566-593.
[4] Bulushev D.A., Bulusheva L.G. // Catalysis Reviews. 2022. V.64. P. 835-874.
[5] Bulushev D.A., Golub F.S., et al. // ACS Applied Nano Materials. 2022. V.5. P. 12887-12896.
[6] Bulushev D.A., Nishchakova A.D., et al. // Journal of Catalysis. 2021. V.402. P. 264-274.
[7] Zhou Y., Jiang Y., et al. // ChemCatChem. 2023. V.15. P. e202201176.

УД-4-42

Нанесенные на смешанные оксиды церия-циркония биметаллические Pt-Fe катализаторы для реакции паровой конверсии CO

Горлова А.М.[1,2], Бушуев В.О.[1,2], Рогожников В.Н.[1], Потемкин Д.И.[1,2]
1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
2 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия
gorlova@catalysis.ru

В последнее время процесс паровой конверсии CO (ПК CO) все чаще рассматривается в контексте производства так называемого «голубого» водорода путем паровой конверсии природного газа. ПК CO является первым этапом удаления CO из получаемого синтез-газа. Этот процесс реализуют для снижения концентрации CO до 1-2 об.% [1], после чего прибегают к процессам метанирования или избирательного окисления для удаления оставшейся части CO. В конечном итоге для использования водорода, например, для питания низкотемпературных топливных элементов с протонообменной мембраной необходимо снизить содержание в нем CO до уровня, не превышающего 0.001 об.% (10 ppm) [2].

Для проведения ПК CO в рамках процесса получения водорода в портативных установках в качестве перспективных вариантов рассматриваются платиновые катализаторы, нанесенные на диоксид церия или смешанные оксиды на его основе [1]. В отличие от катализаторов ПК CO, используемых в промышленности, они не требуют длительной предварительной активации и толерантны к следам кислорода в газе. При этом платиновые катализаторы позволяют проводить ПК CO в широком диапазоне температур.

В ходе работы была приготовлена серия Pt-Fe биметаллических катализаторов, нанесенных на оксидный носитель $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$. Их активность в реакции ПК CO и селективность к побочным реакциям метанирования оксидов углерода была изучена при проведении процесса в проточном режиме в смеси, имитирующей по составу продукт паровой конверсии метана (об.%: CO – 10, CO_2 – 15, H_2 – 45, H_2O – 30). Показано, что добавка железа (Pt:Fe = 1:1 в молях) способствует подавлению протекания побочного процесса метанирования. Установлена зависимость каталитических свойств полученных Pt-Fe систем от порядка нанесения металлов и условий их термической обработки.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 24-73-10134.

Литература:

[1] Pal D.B., Chand R., Upadhyay S.N., Mishra P.K. // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2018. V. 93. P. 549-565.
[2] Park E.D., Lee D., Lee H.C. // Catal. Today. 2009. V. 139. № 4. P. 280-290.

УД-4-43

Катализаторы на основе Ni для электролизного получения водорода, сопряженного с анодным окислением глицерина

Потанина Ю.Ю.[1,2], Шерстюк О.В.[1,2], Симонов П.А.[2], Кузнецов А.Н.[1,2], Козлов Д.В.[1,2]
1 – Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия
2 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия
kdv@catalysis.ru

Электрическая энергия, полученная при использовании ВИЭ, таких как солнце и ветер, может быть запасена путем разложения воды в электролизерах, с получением газообразного водорода высокой чистоты. Одновременно с выделением на катодах водорода в анодном пространстве электролизеров можно проводить электроокисление органических соединений, что позволит синтезировать ценные химические соединения с высокой добавленной стоимостью. В качестве модельного субстрата для электроокисления на аноде в работе исследовали глицерин.

Одной из проблем, сдерживающих широкое распространение технологий электролизной генерации водорода, является использование дорогой Pt как основного активного компонента в составе электродов. Платина-содержащие катализаторы обладают высокой активностью в реакции выделения водорода, однако стабильность таких катализаторов не достаточна, так как в щелочных электролизерах присутствуют примеси, которые заметно снижают эффективность работы Pt катализаторов. Полностью отказаться от использования Pt можно в электролизерах, работающих с щелочными электролитами. Перспективными являются системы на основе Ni или биметаллические Ni системы [1].

В данной работе представлены два метода приготовления не содержащих платину катализаторов для щелочных электролизеров: катодного катализатора выделения водорода; и анодного электрокатализатора окисления глицерина, обеспечивающих высокие показатели в соответствующих процессов.

Катализатор для РВВ представляет собой Ni-Mo осадки, полученные методом совместного электроосаждения никеля и молибдена из растворов соответствующих солей на углеродную бумагу с нанесенной сажей KetjenBlack-600 (КВ-600). Были найдены оптимальные условия формирования NiMo наноструктурированных осадков, которые обеспечивают высокую производительность и эффективность процесса электролиза щелочного водного электролита. Показано, что активность приготовленных NiMo электродов сопоставима с активностью катода, содержащего коммерческий Pt/C катализатор, при низкой плотности тока (-10мА/см^2), и превосходит таковую при более высокой плотности тока (-100мА/см^2).

Анодные Ni/C катализаторы были приготовлены методом пропитки по влагоёмкости высокоструктурной углеродной сажи Ketjen Black JD 600 растворами солей никеля с последующей лиофильной сушкой и восстановлением в атмосфере водорода.

Установлено, что приготовленные Ni/C образцы превосходят по активности в окислении глицерина большинство Ni-содержащих электрокатализаторов, описанных в литературе [2].

Полученные результаты и, в частности, разработанные методы приготовления высокоэффективного катодного катализатора для электролизной генерации водорода из щелочных электролитов и активного анодного катализатора для окисления глицерина открывают перспективу для развития технологии генерации водорода, сопряженной с окислением органических субстратов до ценных химических соединений, в том числе для преобразования энергии от возобновляемых источников.

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

Литература:

[1] Khan N. A., Rahman G., Nguyen T. M., Shah A.U.H.A., Pham C.Q., Tran M.X., Nguyen D.L.T. // Recent development of nanostructured nickel metal-based electrocatalysts for hydrogen evolution reaction: a review. Top. Catal. 2023. Vol. 66. P. 149-181.

[2] Шерстюк О. В., Кузнецов А. Н., Козлов Д. В. // Катализаторы процессов электроокисления продуктов переработки биомассы (обзор). ЖПХ 2023. Т. 96. № 2. стр. 123-146.

УД-4-44

Исследование Co и Co_3O_4 в гидролизе борсодержащих гидридов

Комова О.В., Симагина В.И., Бутенко В.Р., Озерова А.М., Рогов В.А., Булавченко О.А., Одегова Г.В., Чесалов Ю.А., Нецкина О.В.
Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
komova@catalysis.ru, simagina@catalysis.ru

Водород является идеальной кандидатурой на роль топлива нового поколения. Однако развитие водородной энергетики сталкивается с проблемой хранения и транспортировки водорода. Использование H_2 в сжатом газообразном и жидком состояниях не соответствует требованиям безопасности и компактности. В связи с этим активно разрабатываются системы, основанные на его запасании в адсорбированном или химически связанном состояниях. Например, активно исследуются твердые гидридные соединения [1]. Среди них, боргидрид натрия ($NaBH_4$, БГН), амминборан (NH_3BH_3, АБ) и этилендиаминбисборан ($(CH_2NH_2BH_3)_2$, ЭДББ) отличаются высоким содержанием водорода по массе (10,8, 19,6 и 16,3 %, соответственно). Устойчивость к влаге (увеличивается в ряду БГН<АБ<ЭДББ) делает их перспективными для хранения и генерации водорода в мобильных энергоустановках на основе топливных элементов.

Широко изучается каталитический гидролиз этих гидридов, поскольку позволяет получать H_2 при температурах окружающей среды:

$NaBH_4 + 4H_2O \rightarrow NaB(OH)_4 + 4H_2$ W_m=10,2 мас.% (1)

$NH_3BH_3 + 3H_2O \rightarrow NH_3 + B(OH)_3 + 3H_2$ W_m=8,5 мас.% (2)

$(CH_2NH_2BH_3)_2 + 6H_2O \rightarrow (CH_2NH_2)_2 + 2B(OH)_3 + 6H_2$ W_m=7,1 мас.% (3),

где W_m - гравиметрическая емкость системы по водороду, рассчитанная по стехиометрии реакций (1)-(3).

Целью данной работы является сравнительное исследование закономерностей каталитических процессов гидролиза БГН, АБ и ЭДББ в присутствии кобальтовых катализаторов различной природы: Co^0 катализатор, полученный методом гальванического замещения на основе промышленного порошка Al (АСД 0) [2]; Co_3O_4; композиции CuO-Co_3O_4. Активация катализаторов на основе Co_3O_4 с формированием каталитически активных центров осуществлялась непосредственно в реакционной среде гидролиза гидридов [3].

В последние 2-3 года в литературе наблюдается развитие нового подхода, а именно, разработка бифункциональных катализаторов. По мнению исследований, они должны содержать центры, активирующие и молекулы гидрида (4), и молекулы воды (5).

$R\text{-}H + 2^* = R^* + H^*$, где R=$BH_3$, NH_2BH_2, $BH_3NH_2CH_2CH_2NH_2BH_2$ (4)

$H_2O + 2^* = OH^* + H^*$ (5)

Проведенные в нашей работе DFT расчеты по диссоциативной адсорбции воды и АБ на металлических кластерах Co, Ni и Cu подтвердили, что стадия активации воды характеризуется более высокой энергией активации (E_a). При этом для диссоциативной

адсорбции воды (5) обнаруживается линейная корреляция между энергией адсорбции (E_{ads}) и E_a. Именно кобальт характеризуется наименьшими показателями E_{ads} и E_a, что подтверждается многочисленными литературными данными о высокой активности кобальтсодержащих катализаторов [1]. Изучение кинетического изотопного эффекта (КИЭ) при замене H_2O на D_2O в гидролизе всех исследуемых гидридов показало, что в случае Co^0, действительно, наблюдается первичный изотопный эффект, т.е. разрыв связи O-H в молекуле H_2O влияет на скорость реакции.

Установлено, что активность Co_3O_4 убывает в ряду БГН > АБ > ЭДББ, что связано со снижением восстановительной способности гидридов. Модифицирование Co_3O_4 небольшим количеством CuO позволило увеличить скорость его восстановления в реакционной среде и осуществить с высокой скоростью гидролиз АБ и ЭДББ. При изучении КИЭ для катализаторов на основе Co_3O_4 в реакциях (1)-(3) зафиксирован вторичный изотопный эффект, т.е. активация H_2O (5) не лимитирует скорость реакции.

Было проведено исследование Co_3O_4, извлеченного в ходе гидролиза $NaBH_4$ на стадии активного выделения H_2, комплексом методов (ПЭМ, ТПВ H_2, РФА, КР, ИК НПВО, магнитные методы исследования). Это позволило показать, что степень восстановления Co_3O_4 в CoB_n невысока, и активное состояние катализатора, по-видимому, можно рассматривать как нанодисперсный CoB_n, иммобилизованный на анион-дефицитной поверхности $Co_3O_{4-\delta}$ [3, 4]. Содержание бора в CoB_n зависит от типа гидрида и условий проведения процесса. Установлено, что формирование анионных вакансий в структуре Co_3O_4 увеличивает адсорбцию воды на поверхности катализатора. В рамках одной модели методом DFT были получены и сопоставлены энергетические параметры стадии (5) на кластерах Co^0, Co_3O_4 и $Co_3O_{4-\delta}$ с анионными вакансиями. Найдено, что протекание диссоциативной адсорбции воды на дефектной поверхности оксида характеризуется наименьшими значениями E_{ads} и E_a.

Таким образом, полагаем, что носитель в катализаторах гидролиза гидридов может выполнять не только традиционную функцию стабилизатора/модификатора нанодисперсных металлов и аморфных боридов, но и участвовать в стадии активации воды.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ИК СО РАН (проект FWUR-2024-0034).

Литература:

[1] Simagina V.I., Ozerova A.M., Komova O.V. , Netskina O.V.// Catalysts. 2021. V.11. N2. 268:1-30.
[2] Ozerova A.M., Skobelkina A.A., Simagina V.I., Komova O.V., Prosvirin I.P., Bulavchenko O.A., Lipatnikova I.L., Netskina O.V. // Materials. 2022. V. 15. P 3010.
[3] Simagina V.I., Komova O.V., Ozerova A.M., Netskina O.V., Odegova G.V., Kellerman D.G., Bulavchenko O.A., Ishchenko A.V. //Appl. Catal A. 2011. V.394. N1-2. P.86-92.
[4] Butenko V.R., Komova O.V., Simagina V.I., Lipatnikova I.L., Ozerova A.M., Danilova N.A., Rogov V.A., Odegova G.V., Bulavchenko O.A., Chesalov Y.A., Netskina O.V. // Materials. 2024. in press.

УД-4-45

Развитие метода гальванического замещения для синтеза магнитоотделяемых кобальтсодержащих катализаторов гидролиза боргидрида натрия

Озерова А.М., Нецкина О.В., Комова О.В., Булавченко О.А., Просвирин И.П., Симагина В.И.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

ozerova@catalysis.ru

В связи с широким использованием мобильных технологий, сейчас активно разрабатываются малоразмерные источники энергии на основе топливных элементов. Для их работы требуются компактные системы хранения и генерации водорода. Одним из наиболее перспективных материалов для твердофазного хранения H_2 является коммерчески доступный боргидрид натрия ($NaBH_4$), который характеризуется высоким содержанием водорода (10,8 мас.%) и стабильностью при длительном хранении [1]. Его каталитический гидролиз позволяет безопасно и управляемо получать H_2 в широком диапазоне температур (-40…+60 °C). При этом выход H_2 увеличивается благодаря вовлечению воды в процесс газогенерации.

$NaBH_4 + 4H_2O \rightarrow NaB(OH)_4 + 4H_2\uparrow$ $\Delta_rH^0_{298}$ = -217 кДж/моль [2]

В настоящее время активно ведутся исследования по разработке катализаторов, обеспечивающих стабильную генерацию H_2 с высокой скоростью. Объектами изучения в данной работе были дешевые кобальтсодержащие катализаторы с выраженными магнитными свойствами, что позволяет останавливать/запускать процесс получения H_2 «по требованию» путем их удаления и повторного введения в реакционную среду с помощью магнита. В качестве способа синтеза был выбран метод гальванического замещения, который все чаще становится востребованным для приготовления катализаторов [3]. В его основе лежит взаимодействие ионной и восстановленной форм металлов с разными окислительно-восстановительными потенциалами:

$$M_1^{n+} + n/zM_2 \rightarrow M_1 + n/zM_2^{z+},$$

где M_1 и M_2 – разные металлы, а M_1^{n+} и M_2^{z+} - соответствующие ионы. При этом не требуется внешнего источника тока и дополнительного восстановительного агента. В результате происходит растворение (полное или частичное) «жертвенного» металла M_2 в виде ионов M_2^{z+} и осаждение M_1 в металлической форме. Низкий окислительно-восстановительный потенциал алюминия (E_0 = -1,66 В) и доступность порошков алюминия на российском рынке привели к его выбору в качестве темплата.

На первом этапе исследования были оптимизированы условия гальванического замещения для приготовления наиболее активных кобальтовых катализаторов с использованием микропорошка алюминия марки АСД-0 со средним размером частиц 80 мкм. Впервые была предложена гальваническая ванна на основе спиртового раствора ацетилацетоната кобальта, которая оказалась более эффективной, чем

традиционные составы на основе водных растворов хлорида и сульфата кобальта. Отмечена перспективность применения ультразвуковой обработки при гальваническом замещении для улучшения процессов массопереноса. Согласно данным элементного анализа, РФА и СЭМ, в выбранных условиях происходит формирование частиц Al@Co со структурой «ядро-оболочка» и средним размером 45 мкм (Рис. 1). Обработка раствором NaOH позволяет удалить алюминий и получить полые оболочки металлического кобальта (г.п.у.) толщиной около 3 мкм (Рис. 1), что сопровождается увеличением каталитической активности в 1,8 раз (Рис. 2) [4].

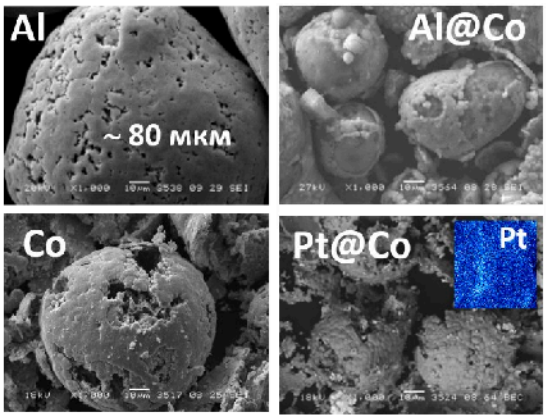


Рис. 1. Микрофотографии СЭМ исходного порошка Al и синтезированных катализаторов

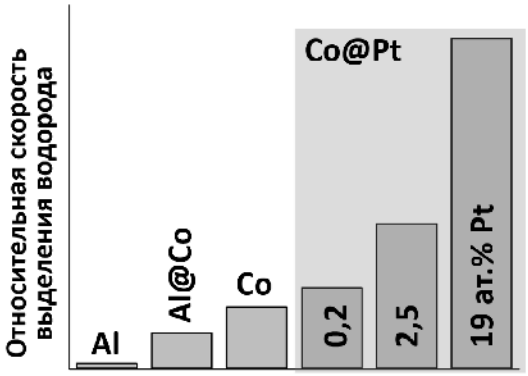


Рис. 2. Относительная скорость выделения H_2 при гидролизе $NaBH_4$ при 40 °C

Гальваническое замещение полученных микрооболочек кобальта в растворе H_2PtCl_6 привело к равномерному нанесению Pt^0 на их поверхность (Рис. 1). При этом наблюдался линейный рост активности катализатора более чем в 5 раза при добавлении от 0,2 до 19 ат.% Pt (Рис. 2). Синтезированные катализаторы также показали высокую стабильность в ходе ресурсных испытаний. Так, после 10 циклов тестирования и удаления с поверхности продуктов реакции, $Pt_{0,2}Co_{99,8}$ продемонстрировал увеличение каталитической активности на 34%. Методом РФЭС было установлено, что активация катализатора в реакционной среде связана с образованием соединений, одновременно содержащих кобальт и бор (Co_xB, $Co(BO_2)_2$) и эффективно катализирующих взаимодействие воды с боргидридом натрия [4].

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ИК СО РАН (проект FWUR-2024-0034).

Литература:

[1] Simagina V.I., Ozerova A.M., Komova O.V., Netskina O.V. // Catalysts. 2011. V. 11. P. 268-297.
[2] Chen W., Ouyang L.Z., Liu J.W., Yao X.D., Wang H., Liu Z.W., Zhu M. // Journal of Power Sources. 2017. V. 359. P. 400–407.
[3] Da Silva A.G.M., Rodrigues T.S., Haigh S.J., Camargo P.H.C. // Chemical Communications. 2017. V. 53. P. 7135-7148.
[4] Ozerova A.M., Skobelkina A.A., Simagina V.I., Komova O.V., Prosvirin I.P., Bulavchenko O.A., Lipatnikova I.L., Netskina O.V. // Materials. 2022. V. 15. P. 3010-3029.

УД-4-46

Биметаллические Ag-Cu/$Ce_{0.5}Mn_{0.3}Zr_{0.2}O_2$ катализаторы для окислительных процессов очистки выхлопных газов

Грабченко М.В., Черных М.В., Мамонтов Г.В., Салаев М.А.
Томский государственный университет, Томск, Россия
marygra@mail.ru

К катализаторам низкотемпературного окисления CO и сажи предъявляются определенные требования: высокая активность в условиях "холодного старта" и стабильная работа в условиях, когда температура выхлопных газов достигает 800 °C, а также устойчивость к спеканию и воздействию каталитических ядов. Большой интерес в данной области представляют катализаторы, не содержащие благородных металлов, и/или с их низким содержанием, нанесенные на оксиды переходных металлов. Разработка условий синтеза и состава носителей, а также способа введения активного компонента во многом определяет эффективность данных материалов. Данная работа направлена на дизайн биметаллических Ag-Cu катализаторов, нанесенных на трехкомпонентных носитель CeO_2-ZrO_2-MnO_x. Замена дорогостоящих благородных металлов на более доступное Ag и Cu, а также возможность управления каталитическими свойствами данных материалов за счёт синергетического эффекта нанесённых биметаллических частиц и смешанного оксидного носителя, обладающего собственной каталитической активностью и подвижностью активного кислорода, позволяет получить доступные катализаторы с сохранением эффективности в процессах каталитической очистки воздуха от выбросов двигателей внутреннего сгорания.

Синтез биметаллических Ag-Cu катализаторов на основе $Ce_{0.5}Mn_{0.3}Zr_{0.2}O_2$, приготовленного цитратным способом, как наиболее активного и стабильного смешанного оксида по результатам предыдущих работ [1,2], осуществляли методом пропитки по влагоемкости с использованием соответствующих нитратов в качестве предшественников при варьировании соотношения Ag/Cu (общее содержание 2 масс. %). Монометаллические Ag и Cu катализаторы были синтезированы в аналогичных условиях в качестве образцов сравнения. Приготовленные образцы исследованы комплексом физико-химических методов для изучения особенностей формирующихся Ag-Cu-содержащих фаз (РФА, ПЭМ, КР), химического состояния биметаллических частиц на поверхности носителя (РФЭС), их реакционной способности и особенностей взаимодействия с носителем (ТПВ-H_2). Каталитическая активность была исследована в процессах окисления CO и сажи.

По результатам ПЭМ ВР было показано, что носитель $Ce_{0.5}Mn_{0.3}Zr_{0.2}O_2$ характеризуется губчатой структурой с плотной упаковкой частиц. На ПЭМ изображении (рис. 1) наблюдаются хорошо окристаллизованные частицы со структурой CeO_2 с размерами 2–8 нм. Рефлексы с межплоскостным расстоянием 0,25 нм можно отнести к частицам Mn_3O_4. Из EDX распределения элементов Mn, Ce и Zr видно, что Zr равномерно

распределен в структуре CeO_2. Распределение Mn также достаточно равномерно, но Mn может локализоваться преимущественно на поверхности частиц $Ce_{1-x}Zr_xO_2$, что согласуется с результатами ТПВ-H_2, РФА и РФЭС.

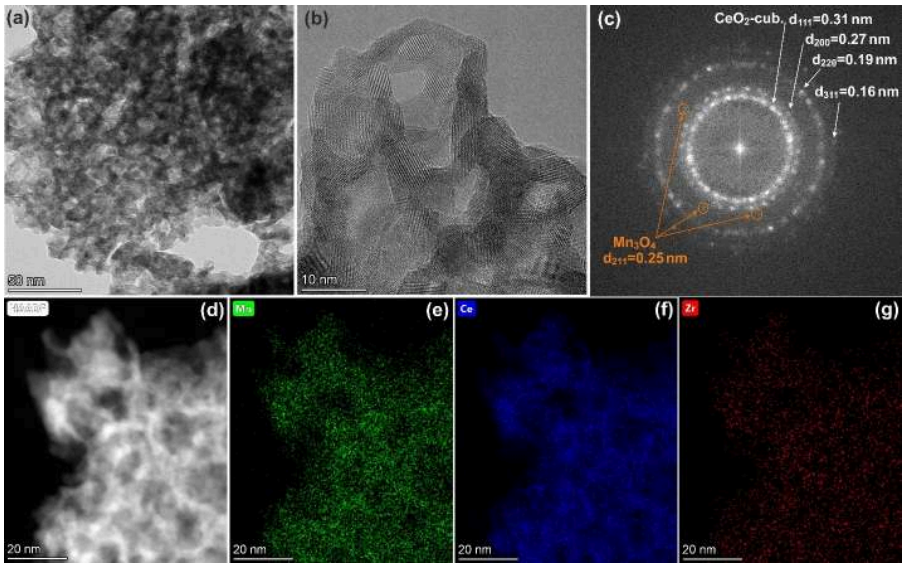


Рис. 1. Результаты ПЭМ для катализатора $Ce_{0.5}Mn_{0.3}Zr_{0.2}O_2$: изображение ПЭМ (a), изображение ПЭМ ВР (b) и соответствующие дифрактограммы (c), HAADF-STEM (d) и соответствующие карты распределения для Mn (e), Ce (f) и Zr (g).

Показано, что данный носитель $Ce_{0.5}Mn_{0.3}Zr_{0.2}O_2$ проявляет достаточно высокую каталитическую активность в окислении CO ($T_{50\%}$ и $T_{98\%}$ составляют 105 °C и ~160 °C, соответственно). Высокая активность данного смешанного оксида связана с высокой концентрацией дисперсных легко восстанавливаемых MnO_x (Mn^{4+}, Mn^{3+}), а также с образованием большего количества дефектов решетки, вызванных внедрением Zr^{4+} с образованием твердого раствора, обеспечивающего низкотемпературную активность. При нанесении меди на поверхность носителя активность в окислении CO уменьшается ($T_{50\%}$ и $T_{98\%}$ составляют 116 °C и ~212 °C, соответственно), в то время как нанесение серебра способствует значительному улучшению каталитических свойств: 5%-ная конверсия CO наблюдается уже при 1°C.

В докладе будут рассмотрены текстурные и структурные характеристики биметаллических Ag-Cu катализаторов; выявлены ключевые закономерности, определяющие каталитические свойства нанесенных катализаторов в реакциях окисления CO и сажи.

Благодарности: Работа была поддержана грантом РНФ № 23-73-00109, https://rscf.ru/project/23-73-00109/.

Литература:

[1] Grabchenko M.V., Mamontov G.V., Chernykh M.V., Vodyankina O.V., Salaev M.A. // Chemical Engineering Science. 2024. V. 285. 119593.
[2] Grabchenko M.V., Mikheeva N.N., Mamontov G.V., Vodyankina O.V., Salaev M.A. //Nanomaterials. 2023. 13(24). 3108

УД-4-47

Ag-содержащие катализаторы, нанесенные на смешанные Ce-Fe оксидные носители, для глубокого окисления толуола

Савельева А.С., Понизовная Д.А., Мамонтов Г.В.
Томский государственный университет, Томск, Россия
blokhina_as@mail.ru

Увеличение количества выбросов летучих органических соединений (ЛОС) представляет большую опасность для окружающей среды и здоровья людей. Толуол – распространенное ЛОС, обладающее высокой летучестью и токсичностью для живых организмов. Эффективным методом нейтрализации толуола является глубокое каталитическое окисление на благородных металлах. В качестве носителей для катализаторов применяют оксиды переходных металлов (CeO_2, FeO_x, MnO_x и т.д), которые также могут проявлять каталитическую активность. В последнее время большое внимание уделяется вопросу взаимодействия нанесенного компонента с носителем и влияние этого фактора на каталитические свойства нанесенных катализаторов.

Целью настоящей работы являлось установление влияния физико-химических свойств смешанных Ce-Fe оксидных носителей на структуру и каталитические свойства нанесенных Ag катализаторов в реакции глубокого окисления толуола.

Оксидные носители были приготовлены цитратным методом с использованием $Ce(NO_3)_3*6H_2O$ и $Fe(NO_3)_3*9H_2O$ в качестве предшественников оксидов металлов. После просушивания и прокаливания образцов при 550 °C получили смешанные оксиды с различным мольным соотношением Ce и Fe, обозначенные 3Ce1Fe, 1Ce2Fe, 1Ce6Fe; и индивидуальные CeO_2 и Fe_2O_3. Ag на поверхность носителя наносили из раствора $AgNO_3$ соответствующей концентрации методом пропитки по влагоемкости. Содержание Ag составляло 2 и 5%. Все образцы были исследованы методами низкотемпературной адсорбции N_2, РФА, КР-спектроскопии, ТПВ-H_2, ПЭМ; каталитические свойства исследованы в реакции окисления толуола.

Методом РФА установлено, что CeO_2 кристаллизуется в кубической фазе со структурой флюорита (PDF 43-1002) с размером ОКР 19 нм. Оксид железа представлен крупными кристаллами (ОКР 38 нм) фазы гематита Fe_2O_3 (PDF 24-0072). В смешанных системах по данным РФА не обнаружены твердые растворы, наблюдается диспергирование CeO_2 и Fe_2O_3 и снижение размера кристаллитов до 10 нм для CeO_2 и 20 нм для Fe_2O_3. В образце 1Ce6Fe наблюдаются рефлексы слабой интенсивности, соответствующие фазе гематита, при этом ОКР образца составляет около 10 нм, удельная площадь поверхность образца – 98 $м^2/г$. Все остальные образцы обладают удельной площадью поверхностью 23-55 $м^2/г$.

Профиль ТПВ-H_2 CeO_2 характеризуется двумя областями поглощения водорода. В диапазоне 300 - 650 °C происходит восстановление поверхности частиц CeO_2, пик выше 750 °C может быть связан с восстановлением объемной фазы CeO_2 до Ce_2O_3. Профиль

ТПВ-H_2 для Fe_2O_3 представлен двумя максимумами, которые относят к последовательному восстановлению Fe_2O_3 в Fe_3O_4 (при 385 °C) и Fe_3O_4 в FeO (при 634 °C), при этом поглощение H_2 наблюдается при температурах выше 700 °C. Для смешанных оксидов наблюдается двухпиковая картина восстановления в области до 500 °C и увеличение общего количества поглощенного H_2. Вероятно, это связано не только с восстановлением дисперсного Fe_2O_3, но и с увеличением способности поверхности CeO_2 к восстановлению в присутствии оксида железа и формированию большего числа кислородных вакансий, повышающих каталитическую активность, что подтверждают данные КР-спектроскопии. Введение Ag существенно влияет на свойства поверхности катализаторов и повышает способность катализаторов к восстановлению водородом.

Оксидные системы и Ag катализаторы на их основе были исследованы в реакции окисления толуола. Все носители обладали каталитической активностью по отношению к толуолу. Установлено, что наиболее активным является CeO_2, а активность смешанных систем и Fe_2O_3 значительно ниже и сопоставима между собой. С введением Ag на поверхность носителя температура 50% конверсии толуола снижалась, для катализатора Ag/1Ce6Fe этот эффект был наиболее значимым.

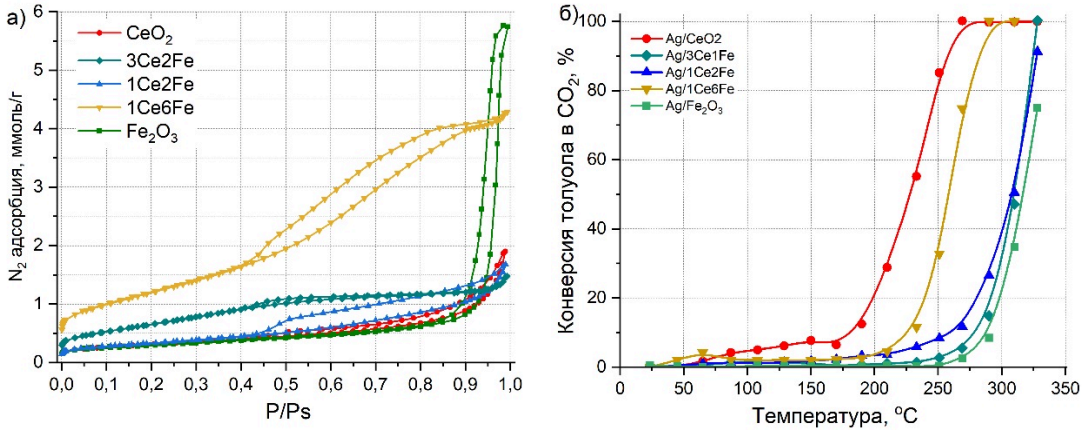


Рис. 1. а) Изотермы низкотемпературной адсорбции N_2 оксидных носителей; б) конверсия толуола на Ag-содержащих катализаторах

Таким образом, в ходе работы установлено, что использование цитратного метода для синтеза смешанных оксидных Ce-Fe позволяет получить дисперсные образцы носителей. Методом пропитки по влагоемкости получены Ag-содержащие катализаторы на их основе с различным содержанием Ag. Показано, что наибольший интерес представляют образцы 1Ce6Fe и Ag/1Ce6Fe.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 23-73-10152.

УД-4-48

Никелевые катализаторы для процессов запасания и извлечения водорода с использованием жидких органических носителей

Коскин А.П., Степаненко С.А., Каичев В.В., Яковлев В.А.
Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
koskin@catalysis.ru

В настоящее время существенно возрос интерес к возобновляемым источникам энергии и водороду как энергоносителю. Развитие водородной энергетики помимо создания методов выделения H_2, подразумевает разработку методов его эффективного хранения и транспортировки. Особый интерес представляет хранение и транспортировка H_2 в составе жидких органических носителей водорода (ЖОНВ) [1]. Эти носители характеризуются высоким удельным содержанием извлекаемого H_2 и могут использоваться многократно. Считается, что ключевым этапом в разработке ЖОНВ-технологий является оптимизация условий дегидрирования H_2-насыщенных форм ЖОНВ-субстратов (процесс извлечения водорода). Так, в случае применения циклоалканов (метилциклогексан (МЦГ) или H18-дибензилтолуол), необходимы высокие температуры дегидрирования (свыше 300°C), что негативно влияет на селективность реакции. Температуру извлечения водорода возможно снизить до 200°C при использовании N-гетероциклических субстратов (например, H10-хинолина и H18-феназина), однако этот процесс находится раннем этапе разработки [3]. Оба процесса традиционно проводят на катализаторах с содержанием благородных металлов [1], но известны примеры использования никелевых аналогов [2], что является перспективным направлением развития технологии. В случае дегидрирования МЦГ, основным недостатком никелевых катализаторов является ускорение побочной реакции разложения толуола (продукт дегидрирования) до бензола и метана. Это снижает осуществимое количество циклов использования ЖОНВ-субстрата и приводит к загрязнению водорода. Таким образом, при разработке каталитических композиций с содержанием никеля основной задачей является повышение селективности процесса дегидрирования.

В серии работ нами исследовались каталитические свойства высокопроцентных никелевых систем (Ni-SiO_2, около 60 вес.% Ni). В восстановленной форме эти системы состоят из ультрадисперсных частиц Ni (удельная поверхность металла свыше 20 $м^2/г$, по данным хемосорбции CO), стабилизированных матрицей аморфного диоксида кремния [4]. Последовательно изучалось влияние Cu-, Zn- и Sn-модификации Ni-SiO_2 на селективность процесса дегидрирования МЦГ [5-7]. В представленном исследовании основное внимание уделялось исследованию каталитических свойств NiSn-систем. Было показано, что применение олова в качестве модификатора позволяет достичь наиболее высокой селективности по толуолу (99.9%) при сохранении высокой конверсии МЦГ. Исходные Ni-SiO_2 системы синтезировались согласно [4] и модифицировались оловом

по адаптированной из работ [5-6] методике. Каталитические свойства восстановленных систем Sn/Ni-SiO_2 исследовались с использованием проточной реакционной установки, описанной в работах [5-6]. В результате экспериментов был оптимизирован состав катализатора (Ni:Sn 80:20 вес.%) и температура предварительного восстановления (500 °C) олово-модифицированных систем. Строение исходных и восстановленных M/Ni-SiO_2 (Me=Cu, Zn и Sn) каталитических систем было исследовано комплексом физико-химических методов (РФА, РФА in situ, РФЭС, хемосорбция CO, H_2-ТПВ, ПЭМ, ТПД толуола и др.). В результате проведенных исследований было показано, что высокая селективность процесса дегидрирования МЦГ достигается при образовании твердых растворов Ni-Zn или Ni-Sn, для которых характерно снижение адсорбционных свойств катализатора по отношению к продукту реакции – толуолу. В свою очередь, быстрое удаление толуола из реакционного слоя способствует снижению скорости побочного процесса гидрогенолиза LOHC-субстрата [7].

Для процессов дегидрирования H10-хинолина и H18-феназина была показана приемлемость меньших температур каталитического дегидрирования (200-210°C). Это обеспечивает селективное протекание процесса и количественного извлечения водорода из H10-хинолина, H18-феназина на никелевых катализаторах без дополнительной модификации. Также была показана высокая активность и селективность немодифицированных высокопроцентных никелевых катализаторов в процессе запасания водорода при гидрировани толуола, хинолина и феназина. Это позволило, на заключительном этапе исследования, осуществить циклический процесс последовательного запасания и извлечения водорода (5 циклов) без существенной потери субстрата-носителя (<0.5 мол. %) и активности катализаторов.

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

Литература:

[1] Preuster P., Papp C., Wasserscheid P. // Accounts of Chemical Research. 2017. Vol. 50. P. 74-85.
[2] Al-ShaikhAli A.H., Jedidi A., Cavallo L., Takanabe K. // Chemical Communications. 2015. Vol. 51. P. 12931-12934.
[3] Stepanenko S., Shivtsov D., Koskin A., Koskin I., Kukushkin R., Yeletsky P., Yakovlev V. // Catalysts. 2022. Vol.12. P. 1260:1-14
[4] Ermakova M., Ermakov D. // Applied Catalysis A. 2003. Vol. 245, 277-288.
[5] Gulyaeva Y., Alekseeva M., Bulavchenko O., Kremneva A., Saraev A., Gerasimov E., Selishcheva S., Kaichev V., Yakovlev V. // Nanomaterials. 2021. Vol. 11. P. 1-20.
[6] Alekseeva M., Gulyaeva Y., Bulavchenko O., Saraev A., Kremneva A., Stepanenko S., Koskin A., Kaichev V., Yakovlev V. // Dalton Transactions. 2022. Vol. 51. 6068-6085.
[7] Koskin A., Stepanenko S., Alekseeva M., Bulavchenko O., Gerasimov E., Lysikov A., Yeletsky P., Kaichev V., Yakovlev V. // Chemical Engineering Journal. 2023. Vol.476. P.146629:1-13.

УД-4-49

Микро-мезопористые бифункциональные катализаторы на основе синтетических и природных алюмосиликатов для процесса гидроизомеризации высших н-алканов

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

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

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

Целью данной работы являлся синтез иерархических микро-мезопористых цеолитов типа SAPO-11, SAPO-31, ZSM-5 и ZSM-23 и их исследование в качестве функциональных компонентов Pt-катализаторов реакции изомеризации длинноцепочечных н-алканов. Образование мезопор в структуре материалов достигалось за счет введения в реакционную смесь твердого со-темплата, в качестве которого использовались природные нанотрубки галлуазита с общей формулой $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \times 2H_2O$. Так как галлуазит является алюмосиликатным материалом, то он также выступал в качестве дополнительного источника оксидов кремния и алюминия для формирования каркаса цеолитов.

Полученные материалы были охарактеризованы широким спектром физико-химических методов анализа: просвечивающая (ПЭМ) и сканирующая (СЭМ) электронная микроскопия, низкотемпературная адсорбция/десорбция азота, термопрограммируемая десорбция аммиака (ТПД-NH_3), рентгенофлуоресцентный (РФА) и рентгеноструктурный (РСА) анализы. Было изучено влияние состава реакционного геля, соотношения Si/Al, природы темплатов и прекурсоров оксидов

кремния/алюминия, продолжительности и температуры гидротермальной обработки на структурные, текстурные и кислотные свойства полученных материалов (табл. 1).

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

Образец	Условия и реагенты				Физико-химические характеристики					
	Время, ч	Источник Si	Источник Al	Темплат	$S_{БЭТ}$, $м^2/г$	$V_{пор}$, $см^3/г$	Доля мезопор, %	Кисл-ть, мкмоль $NH_3/г$	Слабые КЦ**	Средние и сильные КЦ**
SAPO-11	48	LUDOX HS-40	Бемит	ДПА	166	0,114	37	475	286	189
SAPO-11/ГНТ	48	ГНТ	ГНТ + Бемит	ДПА	155	0,117	68	195	143	52
SAPO-31	24	LUDOX HS-40	Бемит	ДПА	180	0,152	51	439	330	109
SAPO-31/ГНТ	24	ГНТ	ГНТ + Бемит	ДПА	113	0,106	72	287	156	131
ZSM-5	15	LUDOX HS-40	Al-(O-i-C_3H_7)$_3$	TPABr	360	0,058	53	474	257	217
ZSM-5/ГНТ	15	LUDOX HS-40 + ГНТ	ГНТ	TPABr	343	0,097	67	237	96	141
ZSM-23	48	Aerosil	$Al_2(SO_4)_3$*18H_2O	PYR	200	0,212	58	591	307	284
ZSM-23/ГНТ	48	LUDOX HS-40 + ГНТ	ГНТ	PYR	182	0,182	72	494	262	232

* ГНТ – галлуазитные нанотрубки, ДПА – ди-н-пропиламин, TPABr – тетрапропиламмония бромид, PYR – пирролидин;

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

На основе образцов, характеризующихся наиболее оптимальным сочетанием кислотных и текстурных свойств, были приготовлены Pt-катализаторы изомеризации н-алканов. Полученные катализаторы были исследованы в процессе гидроизомеризации модельного сырья (н-гексадекана). Было показано, что катализаторы на основе иерархических микро-мезопористых цеолитов обеспечивают более высокую эффективность процесса по сравнению с микропористыми аналогами за счет снижения влияния диффузионных ограничений и более умеренной кислотности носителя.

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

Литература:

[1] Герасимов Д. Н. Фадеев В.В., Логинова А.Н., Лысенко С.В. Гидроизомеризация длинноцепочечных парафинов: механизм и катализаторы. Часть I //Катализ в промышленности. – 2015. – №. 1. – С. 27-54.

[2] Yang X., ZhaoW., Liu L., Niu X., Wang Q. Tuning the structure and acidity of Pt/hierarchical SSZ-32 catalysts to boost the selective hydroisomerization of n-hexadecane // Catalysts. – 2023. – 13. – 702.

УД-4-50

Высокоэффективные каталитические системы на базе неблагородных металлов (Cu, Ni) для селективного гидрирования непредельных соединений и эфиров

Шестеркина А.А.[1], Стрекалова А.А.[2], Журавлева В.С.[1,2], Кустов А.Л.[1,2]
1 – Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
2 – Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва, Россия
anastasiia.strelkova@mail.ru

Исследование и получение высокоэффективных каталитических наночастиц на базе неблагородных металлов (Cu, Ni) как без содержания благородных металлов, так и с ультранизким содержанием благородного металла для реакций селективного гидрирования биодоступных молекул и в процессах тонкой химии с целью получения продуктов с добавленной стоимостью является одним из приоритетных направлений в гетерогенном катализе.

В ходе научной работы были разработаны каталитические системы на основе наночастиц Cu и Ni (оксидные и филлосиликатные структуры), а также биметаллических наночастиц Cu-Fe, Cu-Pd, Ni-Rh, Cu-Pt и др. как с использованием усовершенствованных традиционных методик синтеза, так и в условиях СВЧ-активации и редокс-методом. С применением комплекса физико-химических методов (РФЭС, DRIFTS-CO, ПЭМ, ТПВ-H_2, адсорбция-десорбция N_2) изучен процесс формирования активных фаз в катализаторах на носителях SiO_2 и Al_2O_3.

Биметаллические катализаторы на базе филлосиликатов меди и никеля, допированные небольшими добавками платины, проявили хорошую каталитическую активность в жидкофазном гидрировании ряда непредельных соединений в соответствующие алкены молекулярным водородом в относительно мягких условиях (90 - 120 °C, 1 - 1,5 H_2). Полная конверсия фенилацетилена и его производных достигалась за 1 час с селективностью образования C=C связи до 70 %. Применение метода СВЧ-активации для синтеза никель- и медьсодержащих катализаторов позволило сократить время синтеза образцов в 3 раза, при этом были получены системы, обладающие лучшими каталитическими свойствами. Модифицирование филлосиликатов меди и никеля добавками благородного металла позволило снизить время достижения полной конверсии почти в 2 раза с селективностью образования C=C связи 85% и выше. Разработанные минералоподобные катализаторы на базе неблагородного металла, а также простая и воспроизводимая методика их получения имеют большие перспективы для промышленного применения.

Одним из важных достижений настоящей работы является разработка эффективных наноструктурированных 5Fe-5Cu/Al_2O_3 катализаторов, в которых полностью удалось отказаться от традиционных для катализа металлов платиновой группы в пользу дешевых и доступных неблагородных переходных металлов. Сильное контактное

взаимодействие между фазами Fe_2O_3 и $Cu^{\delta+}$ в биметаллическом образце позволяет проводить гидрирование при 110 °C и 1.3 МПа H_2 с высокой селективностью образования C=C связи 93% при полной конверсии непредельного спирта - диметилэтинилкарбинола.

Влияние второго металла (Pt, Pd, Ni, Fe) на активность катализаторов на основе филлосиликата меди (Cu-PhySi) было исследовано в селективном гидрировании диметилоксалата до этиленгликоля при 160-200 °C. Полная конверсия диметилоксалата с селективностью образования этиленгликоля 98% была получена при температуре 180 °C на биметаллическом катализаторе 1Pt/Cu-PhySi.

Благодаря новым подходам к синтезу катализаторов на базе доступных неблагородных металлов, созданы оригинальные и универсальные каталитические системы, работающие в восстановительной среде и обеспечивающие «мягкие» условиях проведения процессов. Практическая ценность результатов проведенного исследования заключается в возможности использования полученных результатов при разработке промышленных технологических решений, направленных на создание экологически чистых процессов эффективной переработки биосырья, использование разработанных подходов в тонкой химической технологии и нефтехимии.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 23-73-01034.

УД-4-51

Системы типа Rh/третичный амин в восстановительном гидроформилировании

Ненашева М.В., Шашкин Г.Д., Горбунов Д.Н.
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

Внедрение тандемных процессов, в которых две или более последовательных реакции проходят в одном реакторе при единой загрузке катализатора и реагентов без выделения промежуточных продуктов, может способствовать существенному сокращению энергозатрат, а также вредных выбросов производства. Одной из наиболее перспективных тандемных реакций является восстановительное гидроформилирование, позволяющее в одну стадию получать первичные спирты C_3+ из олефинов [1]. Данные соединения востребованы в качестве сырья для производства пластификаторов, ПАВ, лекарственных и косметических средств.

В ряду систем, активных в восстановительном гидроформилировании, можно выделить системы типа Rh/третичный амин. По сравнению с фосфиновыми лигандами, традиционно использующимися в гидроформилировании, амины более доступны, стабильны к окислению и менее токсичны. Данная работа направлена на более глубокое понимание функционирования гомогенных систем Rh/NR_3, а также на создание новых систем такого типа с возможностью многократного использования.

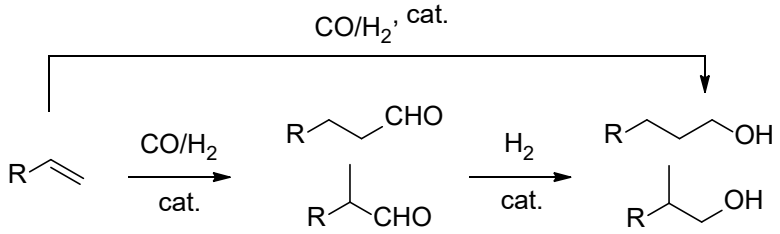


Рис. 1. Схема реакции восстановительного гидроформилирования

В рамках работы, при помощи специально спроектированного реактора, гомогенные системы Rh/NR_3 были впервые исследованы методом рентгеновской спектроскопии *in situ* [2]. Показано, что в условиях реакции (90˚C, давление синтез-газа 3 МПа) без амина происходит образование родиевых кластеров, при этом добавление в систему промотирующих гидрирование аминов снижает число связей Rh-Rh. Также установлено, что на гидрирующую активность системы по отношению к альдегидам влияют как электронные, так и стерические свойства амина-лиганда.

Гомогенные системы Rh/NR_3 были впервые использованы в реакции восстановительного гидроформилирования этилена с образованием пропаналя и пропанола-1 [3]. В сравнительно мягких условиях (3 МПа, 110˚C, Rh/N,N,N’,N’-тетраметил-1,3-пропандиамин) было достигнуто значение TOF образования пропанола-1

из этилена 376 $ч^{-1}$. Поскольку продукты характеризуются сравнительно низкими температурами кипения, было возможно отделение продуктов методом атмосферной перегонки и повторное использование родийсодержащего остатка, который сохранял активность в обеих целевых реакциях. Также была показана возможность использования в данной системе макромолекулярного лиганда – метилированного полиэтиленимина.

Двухфазная система с водорастворимым фосфиновым лигандом используется в промышленности для реакции гидроформилирования и характеризуется удобным отделением продуктов от родийсодержащей фазы. В настоящем исследовании разработаны первые двухфазные системы типа Rh/NR_3, активные в восстановительном гидроформилировании олефинов, для которых показана возможность использования в 5-6 последовательных опытах без снижения выхода целевых спиртов [4]. Системы получены на основе триэтаноламина и метилированного полиэтиленимина.

Создание твердых катализаторов является одной из важнейших задач исследований в области гидроформилирования, которое в настоящее время в промышленности протекает в основном в условиях гомогенного катализа [5]. В данной работе разработаны два новых типа твердых родиевых катализаторов, активных в тандемном гидроформилировании-гидрировании – это катализаторы на основе аминсодержащих полиуретанов и катализаторы на основе гибридных материалов, представляющих собой силикагель с привитыми азотсодержащими полимерами. Полиуретановые катализаторы синтезировали двумя различными способами – пропиткой ранее полученного из триэтаноламина и гександиизоцианата твердого полимера раствором родиевого комплекса и взаимодействием предварительно приготовленной фазы Rh/триэтаноламин с гександиизоцианатом. Для обоих катализаторов показана активность в целевой реакции, однако для катализатора, полученного методом пропитки, выходы спиртов оказались выше. Катализаторы на основе метилированных гибридных материалов проявили более высокую активность в восстановительном гидроформилировании [6], но при многократном использовании выходы спиртов несколько снижались.

Благодарности: Исследование выполнено при финансовой поддержке Минобрнауки России (Соглашение № 075-15-2021-1363)

Литература:

[1] Torres G. M., Frauenlob R., Franke R., Börner A. // Catal. Sci. Technol. 2015. V. 5 P. 34-54.
[2] Gorbunov D. N., Nenasheva M. V., Baravoi I. A. et al. // J. Catal. 2023. V. 428. P. 115194.
[3] Gorbunov D., Nenasheva M., Maximov A., Karakhanov E. // Appl. Catal. A: Gen. 2024. V. 670. P. 119538
[4] Nenasheva M., Gorbunov D., Karasaeva M. et al. // Mol. Catal. 2021. V. 516. P. 112010.
[5] Franke R., Selent D., Börner A. // Chem. Rev. 2012. V. 112. P. 5675–5732.
[6] Gorbunov D., Nenasheva M., Naranov E. et al. // // Appl. Catal. A: Gen. 2021. V. 623. P. 118266

УД-4-52

Разработка новых каталитических материалов для водородной энергетики на основе Ni-Co наносплавов на поверхности наноструктурированной (Ni)$CoAl_2O_4$ шпинели и их исследование в реакции углекислотной конверсии метана

Шутилов А.А., Симонов М.Н., Марчук А.С., Просвирин И.П., Зенковец Г.А.
Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
alshut@catalysis.ru

Большая часть ежегодно добываемого в нашей стране метана (671 млд.м^3) поставляется на экспорт либо используется в энергетических целях, и только 5-6% используется в качестве сырья для российских химических производств. В настоящее время, для проведения эффективной политики по снижению зависимости экономики от экспорта углеводородного сырья необходима ускоренная реализация новых проектов по производству газохимической продукции, имеющей устойчивый спрос на внутреннем и мировом рынках [1,2].

Углекислотная конверсия метана (УКМ): $CH_4 + CO_2 = 2CO + 2H_2$ (ΔH=247 кДж/моль) позволяет получать синтез-газ, пригодный по своей стехиометрии (H_2/CO=1) для производства ценных химических продуктов по реакции Фишера-Тропша [3]. Кроме того, УКМ позволяет утилизировать парниковые газы CH_4 и CO_2.

Из литературы известно, что наибольшую активность в реакции УКМ проявляют нанесенные никельсодержащие катализаторы. Их существенный недостаток – потеря активности в результате спекания частиц никеля и зауглероживание. В связи с этим, разработка высокоактивных, термостабильных и устойчивых к зауглероживанию никельсодержащих катализаторов для процесса УКМ является актуальной задачей.

В нашей работе катализаторы готовили методом осаждения из растворов солей азотнокислого алюминия, кобальта и никеля раствором аммиака с последующей промывкой, сушкой и прокаливанием на воздухе при 700 °С. Катализаторы исследовали методами РФА, РФА in situ, ПЭМВР, ТПВ-H_2, адсорбции по БЭТ, ТПО-O_2, изотопного обмена $C^{18}O_2$. Каталитические свойства в реакции УКМ исследовали в проточном реакторе с неподвижным слоем при 500–700 °С и составе реакционной смеси 15 об.% CH_4 15 об.% CO_2 в N_2. Перед измерением катализаторы восстанавливали в токе газовой смеси: 5 об.% H_2 в Ar при 700 °С - 1ч.

Разработанные $Ni_xCo_{1-x}Al_2O_4$ (x=0.1–0.5) катализаторы, характеризуются высокой активностью в реакции углекислотной конверсии метана в синтез газ. При температуре 700 °С конверсия метана достигает 77%, при этом выход водорода составляет 42%, а H_2/CO=0.7 (рис. 1 (а)). Полученные катализаторы термостабильны, длительное время устойчиво работают в реакционной смеси без ухудшения каталитической активности (рис. 1 (б)).

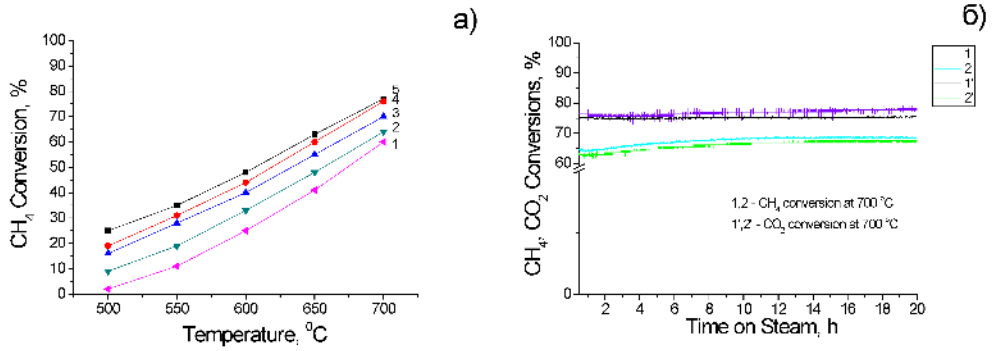
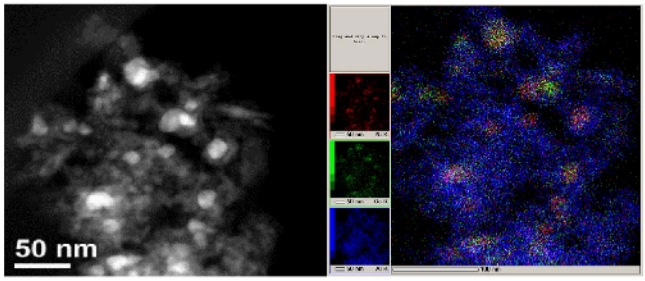


*Рис. 1 Зависимость конверсии CH_4 от температуры реакции для образцов $Ni_xCo_{1-x}Al_2O_4$ при x=0 (кривая 1), x=0.1 (кривая 2), x=0.25 (кривая 3), x=0.35 (кривая 4), x=0.5 (кривая 5) **(а)**; Влияние продолжительности испытания на каталитические свойства образцов с x=0.5 (кривые 1 и 2) и x=0.1 (кривые 1' и 2') **(б)***

По данным РФА все исходные катализаторы, прокаленные на воздухе при 700 °C, представляют собой соединения со структурой шпинели, в которой ионы Ni эквивалентно замещают ионы Co в тетраэрической координации. При активации катализаторов восстановлением в водороде из структуры шпинели выделяется фаза биметаллического Ni-Co соединения в количестве 16–18%, которое стабилизируется на поверхности нанокристаллической шпинели. По данным ПЭМ наблюдаются агломераты высокодисперсных биметаллических частиц Ni-Co, стабилизированных на поверхности нанокристаллического соединения со структурой шпинели (рис. 2). После работы катализаторов в реакционной смеси не происходит изменения их микроструктуры.



а *б*

Рис. 2 HAADF-STRM снимок (а) and EDX картирование (б) катализатора состава $Ni_{0.35}Co_{0.65}Al_2O_4$ после работы в реакционной среде.

В настоящее время разработанные катализаторы представляются достаточно перспективными для российской водородной энергетики.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR–2024–0033).

Литература:

[1] Аршинов И.С., Жакфаров Ф.Г., Мамаев А.В., Мирошниченко Д.А. // НефтеГазохимия 2023. №1. С.5.
[2] Арутюнов В. С. Окислительная конверсия природного газа. М.: КРАСАНД, 2011. 640 с
[3] Z. Alipour Z, Borugadda V.B, Wang H., Dala A.K. // Chemical Engineering Journal.2023. 452. 139416

МШ-1

Ru-содержащие катализаторы на основе нанотрубок галлуазита для гидродеоксигенации компонентов лигноцеллюлозной бионефти

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

Истощение традиционных запасов углеводородов привело к необходимости поиска возобновляемых источников углеродсодержащего сырья. Одним из возможных решений является переработка бионефти, полученной при пиролизе лигноцеллюлозной биомассы. Каталитическая гидродеоксигенация (ГДО) является наиболее эффективным способом получения компонентов моторных топлив и индивидуальных мономеров из лигноцеллюлозной бионефти [1]. Основным препятствием для промышленной реализации данного метода выступает отсутствие эффективных и стабильных каталитических систем.

Анализ литературных данных показал, что для ГДО компонентов бионефти используют нанесенные катализаторы, сочетающие в себе металлические и кислотные центры. Важное влияние на активность катализаторов ГДО оказывают структура и кислотность носителя. Цеолиты, характеризующиеся развитой поверхностью и высокой концентрацией кислотных центров, получили широкое распространение в качестве носителей катализаторов гидропроцессов. Однако микропористая структура цеолитов осложняет диффузию разветвленных органических субстратов к активным центрам катализатора, а также обуславливает повышенное коксообразование, что приводит к быстрому снижению активности таких каталитических систем в условиях ГДО бионефти. Таким образом, перспективными носителями катализаторов ГДО являются мезопористые алюмосиликаты, обладающие умеренной кислотностью. В качестве такого материала могут выступать нанотрубки галлуазита (HNT), модифицированные растворами минеральных кислот.

В данной работе было исследовано влияние кислотного деалюминирования HNT 2М раствором H_2SO_4 в течение 6-24 ч при 110 °С. Было установлено, что кислотная обработка галлуазита способствовала повышению кислотности с 0,131 до 0,343 ммоль/г, увеличению внутреннего диаметра нанотрубок с 13 до 28 нм и удельной площади поверхности с 67 до 152 $м^2/г$.

Также было проведено сравнение активности Ru-катализаторов на основе исходного и деалюминированного галлуазита в ГДО модельного соединения бионефти – гваякола. Каталитические испытания образцов синтезированных катализаторов проводили в диапазоне температур 120-180 °С, при давлении H_2 – 3 МПа, мольном соотношении гваякол/Ru = 200. В качестве растворителя использовали воду. [2].

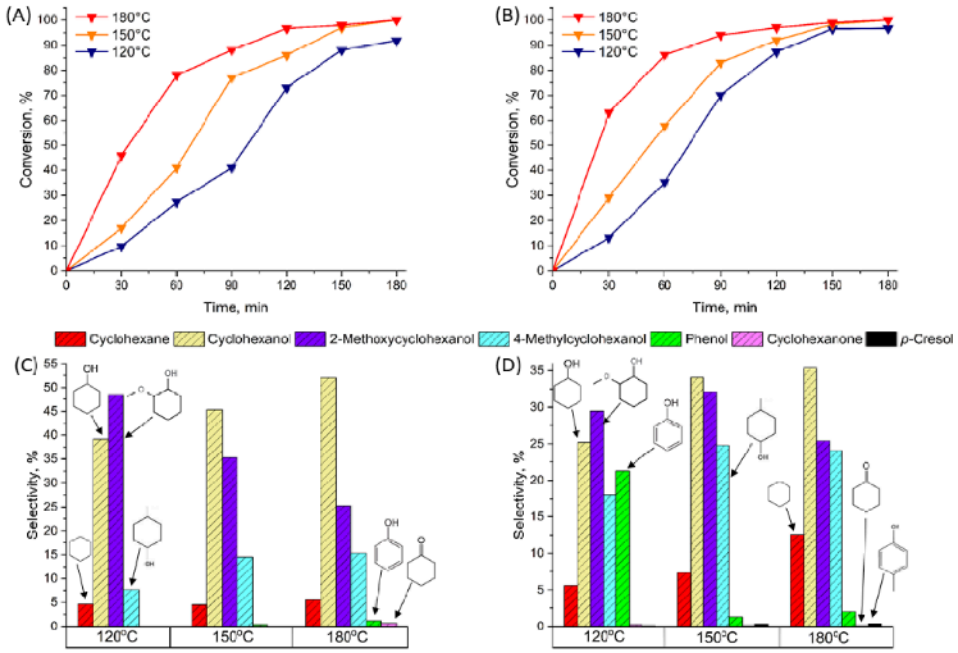


Рис. 1. Кинетика/распределение продуктов ГДО гваякола при использовании катализаторов Ru/HNT (A, C) и Ru/HNT-t (3) (B, D). Условия: время = 3ч, соотношение гваякол/Ru = 200, давление H_2 = 3 МПа, температура 120-180 °C, 2.4 ммоль гваякола, 2.7 мл дист. воды

По результатам каталитических испытаний установлено, что катализаторы на основе исходного и деалюминированного галлуазита, обозначенные как Ru/HNT и Ru/HNT-t (3), соответственно, проявили высокую активность в ГДО гваякола во всем диапазоне температур (120-180 °C). Полная конверсия субстрата на обоих катализаторах достигалась при температурах 150-180 °C. При использовании образца Ru/HNT распределение продуктов ГДО указывало на параллельное протекание стадий гидрирования ароматического кольца и деметоксилирования. При этом наблюдалось сохранение гидроксильной группы, ввиду высокой энергии связи Ph-OH [3]. Основными продуктами ГДО являлись циклогексанол и образовавшийся в результате побочной реакции трансалкилирования 4-метилциклогексанол. Использование каталитической системы на основе деалюминированного галлуазита позволило провести процесс превращения гваякола с повышенной селективностью (14%) по продуктам полной ГДО (циклогексану). Кроме того, в случае образца Ru/HNT-t (3) активнее протекала стадия трансалкилирования (селективность по 4-метилциклогексанолу – 25%), что объясняется повышенной кислотностью носителя.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания № FSZE-2025-0002.

Литература:

[1] Zasypalov G., Klimovsky V., Abramov E., Brindycova E., Stytsenko V., Glotov. A. //Petroleum Chemistry. 2024. P. 1-27.

[2] Zasypalov G., Vutolkina, A., *Klimovsky V., Abramov E.,* Vinokurov, V., Glotov, A. // Applied Catalysis B: Environmental. 2024. 342. 123425.

[3] Mäki-Arvela, P., Murzin, D. // *Catalysts*. 2017. *7*(9). 265.

МШ-2

Новый подход к приготовлению NiMo/ZSM-23-Al_2O_3 катализаторов гидроизомеризации

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

Исследования в области разработки высокоселективных бифункциональных катализаторов гидроизомеризации на протяжении многих лет не теряют своей актуальности, поскольку процесс гидроизомеризации длинноцепочечных н-алканов является наиболее эффективным способом улучшения низкотемпературных свойств дизельных топлив. Традиционно, в процессе гидроизомеризации используются нанесенные платиновые катализаторы, содержащие в качестве кислотного компонента одномерные среднепористые цеолиты. В силу высокой стоимости и чувствительности благородных металлов к каталитическим ядам, исследователи стремятся найти альтернативные гидродегидрирующие (ГДГ) компоненты. Известны катализаторы гидроизомеризации, в которых ГДГ функцию выполняют переходные металлы (Ni, Co, Mo, W) и их соединения с неметаллами, обладающие по сравнению с платиновыми катализаторами рядом преимуществ и недостатков [1].

Целью данной работы было исследование восстановительной активации NiMo катализаторов гидроизомеризации на основе одномерного среднепористого цеолита ZSM-23. В ходе работы из нанесенных цитратных NiMo комплексов были синтезированы образцы катализаторов, содержащие одинаковую концентрацию молибдена, но разную концентрацию никеля. На основании данных термопрограммированного восстановления и тестирования каталитических свойств полученных образцов в превращении н-декана были подобраны оптимальные условия восстановления и термической обработки нанесенных комплексов. Кроме того, было проведено сравнение восстановленных NiMo катализаторов с образцом, содержащим Pt, и с сульфидированными катализаторами близкого химического состава.

Исследование методом просвечивающей электронной микроскопии показало, что восстановление нанесенного компонента в токе водорода приводит к формированию NiMo биметаллических частиц, достаточно равномерно распределенных по поверхности гранулированного носителя, включающего ZSM-23 и γ-Al_2O_3. Согласно данным по хемосорбции CO и ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина увеличение содержания никеля в катализаторах приводит к повышению их сорбционной емкости, однако сопровождается снижением концентрации Бренстедовских кислотных центров.

При тестировании каталитических свойств было установлено, что увеличение содержания Ni способствует некоторому снижению активности вероятно вследствие

снижения Бренстедовской кислотности, но не оказывает влияния на выход изомеров (Рис. 1).

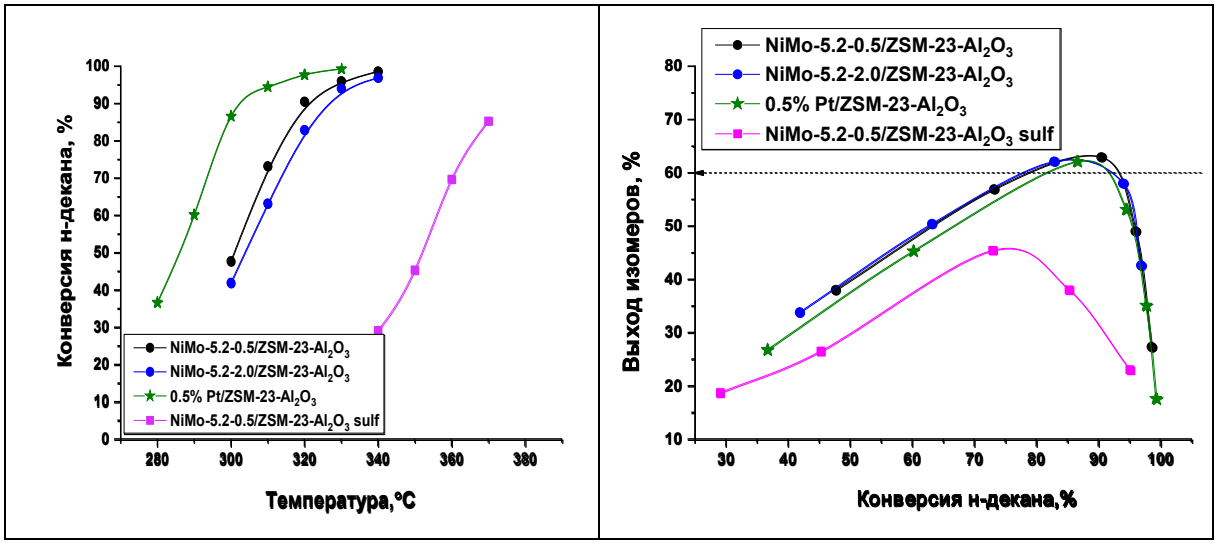


Рис. 1. Зависимости конверсии н-декана от температуры (слева) и выхода изомеров от конверсии н-декана(справа) для катализаторов NiMo-X-Y/ZSM-23-Al_2O_3, где X – содержание молибдена, Y – соотношение Ni/Mo.

Согласно сравнительным испытаниям восстановленные NiMo образцы имеют сопоставимую с платиносодержащим катализатором селективность, уступая ему по активности, однако в значительной степени превосходят сульфидированные катализаторы и по активности, и по селективности. Повышенная селективность восстановленных образцов может быть объяснена более равномерным распределением металлических NiMo частиц по поверхности носителя по сравнению с NiMo сульфидными частицами, сконцентрированными преимущественно на γ-Al_2O_3 [2]. Согласно общепринятым представлениям о свойствах бифункциональных катализаторов более близкое взаимное расположение центров разной природы способствует снижению времени пребывания промежуточных соединений на кислотном центре, что в свою очередь приводит к увеличению выхода изомеризованных продуктов за счет снижения доли реакций крекинга.

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] Tan Y., Hu W., Du Y., Li J. // Appl. Catal. A: General. 2021. V. 611. 117916.
[2] Богомолова Т.С., Смирнова М.Ю., Климов О.В., Носков А.С. // Катализ в промышленности. 2022. Т. 22. С. 66-74.

МШ-3

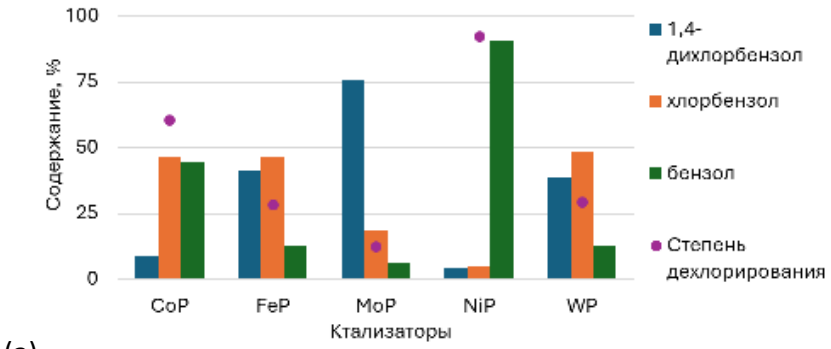
Сравнение активности фосфидных катализаторов в реакциях гидрооблагораживания двухкомпонентных систем

Джабаров Э.Г., Петрухина Н.Н., Кузьмин В.Д.
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН Российской Академии наук, Москва, Российская Федерация
dzhabarov@ips.ac.ru

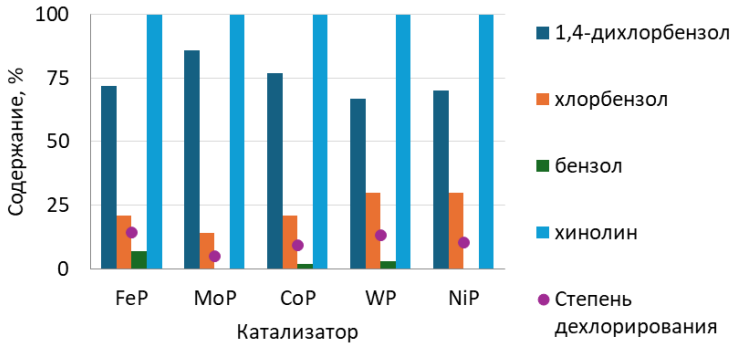
Процессы переработки отходов поливинилхлорида (ПВХ) являются технологически сложными и экологически небезопасными. Основным методом переработки считается термическая переработка (пиролиз), в результате которой образуется пиролизное масло с высоким содержанием хлорированных циклических и ациклических соединений, которые делают невозможным использование продукта пиролиза в качестве топлива или сырья для нефтехимии [1,2].

Ранее мы изучали гидродехлорирование модельной системы (раствор 1,4-дихлорбензола в н-гексадекане) в присутствии фосфидных катализаторов. Однако реальные продукты переработки ПВХ имеют более сложный состав и содержат 1–20 масс.% хлора. Вовлечение в сырье пиролиза нескольких видов полимерных отходов ещё больше усложняет состав получаемых жидких продуктов, которые могут содержать органические соединения хлора, кислорода, серы и азота.

Цель данной работы — сравнить активность ненанесённых фосфидных катализаторов в реакциях гидрооблагораживания двухкомпонентных модельных смесей на примере дехлорирования 1,4-дихлорбензола и деазотирования хинолина.



(а)



(б)

Рис. 1. Влияние природы катализатора, синтезированного in situ, на конверсию и селективность реакции гидродехлорирования 1,4-дихлорбензола (а), 1,4-дихлорбензола в присутствии хинолина (б). Условия: Давление H_2 6 МПа, температура 340°C, 10%-ный раствор 1,4-дихлорбензола в н-гексадекане, молярное соотношение в двухкомпонентной системе Me/субстрат 1/30, в однокомпонентной 1/60.

Было проведено сравнение активности фосфидов различных переходных металлов, синтезированных in situ, в реакции гидродехлорирования 1,4-дихлорбензола и в смеси 1,4-дихлорбензол – хинолин (рисунок 1). Катализаторы синтезировали из маслорастворимых прекурсоров, фосфидирующим агентом являлся красный фосфор. Видно, что наиболее активными катализаторами в процессе гидродехлорирования 1,4-дихлорбензола являются NiP, CoP (степень дехлорирования – 92% и 61% соответственно) (рисунок 1а).

При добавлении в систему хинолина активность всех катализаторов резко снижается: NiP, FeP, WP проявляют наибольшую активность (степень дехлорирования – 10%, 14%, 13% соответственно). Стоит отметить, что процесс деазотирования также не протекает и в отсутствие хлорсодержащего субстрата. Снижение активности катализаторов может быть связано с образованием хлористых солей хинолиния и прочной адсорбцией азотистого основания на поверхности катализатора.

Благодарность: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 24-29-00401

Литература:

[1] Zakharyan E.M., Petrukhina N.N., Maksimov A.L. //Pathways of chemical recycling of polyvinyl chloride. Part 1 // Russ. J. Appl. Chem. 2020. V. 93. P. 1271 —1313.
[2] Murena F., Gioia F. //Catalytic hydrodechlorination of decachlorobiphenyl // Appl. Catal. B: Environm. 2002. V. 38. P. 39—50

МШ-4

Определение физико-химических параметров термолизного масла и продуктов его гидрогенизационной переработки

Крестьянинова В.С.[1,2], Сайко А.В.[1,2], Богомолова Т.С.[1], Надеина К.А.[1], Климов О.В.[1]
1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
2 – Новосибирский институт органической химии СО РАН, Новосибирск, Россия
kvs@catalysis.ru

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

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

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

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

Целью работы было проведение исследования параметров ТМ полученного из смеси полимеров (полиэтилен, полипропилен, полистирол, поливинилхлорид), а также его гидроочистка в условиях переработки традиционных нефтепродуктов. Для этого ТМ смешивали с вакуумным газойлем (ВГО), фракционный состав которого является наиболее близким. Гидроочистку полученной смеси проводили с использованием двух каталитических систем при параметрах процесса использующихся для гидроочистки прямогонного ВГО. Состав ТМ, сырья гидроочистки и полученных гидрогенизатов был изучен комплексом физико-химических методов.

Смесь ТМ (80%) и ВГО (20%) гидроочищали при условиях, используемых на нефтеперерабатывающих заводах для подготовки сырья каталитического крекинга (давление 5.0 МПа, объемная скорость подачи сырья 0.65 $ч^{-1}$, соотношение водород/сырье 625 $нм^3/м^3$, температура 360-370^oC). Продукты были охарактеризованы на ряд требований, предъявляемых к сырью каталитического крекинга [5]. Результаты анализа исходного ТМ, сырья и продуктов гидроочистки приведены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты анализа исходного ТМ, сырья и продуктов гидроочистки.

Параметр	ТМ	ТМ + ВГО	NiMo/ASA 360°C	NiMo/ASA 370°C	NiMo/Al_2O_3 360°C	NiMo/Al_2O_3 370°C
Содержание азота, ppm	-	245	17	22	1,4	5,1
Содержание серы, ppm	-	4165	90	106	37	33
Содержание ароматических углеводородов, % масс	56,3	56,0	24,4	27,1	21,7	25,4
Плотность, г/см^3*	0,791	0,805	0,792	0,795	0,790	0,795
Кинематическая вязкость, мм^2/с*	2,36	2,97	4,20	4,18	3,96	4,25
Содержание хлора, % масс	0,19	0,17	0,031	0,015	0,018	0,003

*определение проводили при 80 °C

Также был изучен элементный, фракционный и групповой состав гидрогенизатов. Согласно полученным данным о содержании таких гетероатомов, как сера, азота и хлор, и данным об углеводородном составе гидрогенизатов можно сделать вывод о том, что оптимальными условиями гидропереработки смеси ТМ и ВГО является проведение процесса гидроочистки на никель-молибденовом катализаторе без добавления аморфного алюмосиликата в носитель при температуре 360°C. При прочих равных заданные условия позволяют значительно снизить содержание серы, азота и ароматических соединений в полученных гидрогенизатах. Проведение гидрогенизационной переработки приводит к снижению содержания хлора в 50 раз, что подтверждает возможность переработки сырья, содержащего поливинилхлорид, который является одним из самых токсичных полимеров в твердых бытовых отходах. Полученные продукты по своим качественным характеристикам соответствуют требованиям, предъявляемым к сырью каталитического крекинга. Таким образом, вовлечение термолизных масел в традиционные процессы нефтепереработки в качестве добавки к нефтепродуктам открывает большие перспективы переработки пластиковых отходов различного состава без предварительной сортировки.

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

Литература:

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

МШ-5

Изучение взаимодействия γ-Al_2O_3 и ZSM-5 в композитных гранулированных носителях и исследование активности катализаторов на их основе в процессе гидропереработки отработанного растительного масла

Лащенко Д.И.[1,2], Кукушкин Р.Г.[1], Данилова И.Г.[1]
1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
2 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия
lashchenko@catalysis.ru

На сегодняшний день катализаторы на основе цеолитов используются в различных процессах химической и нефтехимической промышленности. Катализаторы на основе цеолитов, как правило, представляют собой гранулы различных формы и размера. Чистые цеолиты плохо формуются, что вызывает необходимость использования связующих веществ для придания гранулам носителей катализаторов необходимой формы и достижения приемлемых значений механической прочности, что в конечном итоге позволяет избежать засорения продукта пылью и улучшить гидравлические характеристики слоя катализатора. Оксид алюминия является одним из распространенных видов связующего при формовании носителей катализаторов на основе цеолитов.

Известно, что добавление связующего изменяет свойства экструдатов по сравнению с чистыми цеолитами [1]. В частности, взаимодействие цеолита со связующим, проявляющееся в процессе приготовления, оказывает существенное влияние на активность, селективность и стабильность катализатора, что, однако, недостаточно описано в литературе. Таким образом, представляется целесообразным изучение явлений, обусловленных взаимодействием γ-Al_2O_3 и ZSM-5 при их различном содержании в составе носителей, что необходимо для эффективного регулирования свойств катализаторов на их основе.

В данной работе была синтезирована серия гранул композитных носителей Al_2O_3-xZSM-5 с различным содержанием цеолита (x = 0, 10, 20, 30, 50, 60, 70, 95 – массовая доля цеолита при приготовлении, Si/Al = 11.5 в исходном ZSM-5). Образцы приготовлены путём экструзии пасты псевдобемит-цеолит с водой в качестве связующего. После формования следовали этапы сушки (120 °C, 1 час) и термообработки в атмосфере воздуха (550 °C, 4 часа). Методами РФлА, ИСП АЭС и EDX был определен элементный состав полученных образцов. Методом РФА было обнаружено занижение интенсивности рефлексов при 2θ = 6,8-8,3°, что может быть связано с появлением аморфных Al-содержащих частиц на поверхности ZSM-5. Сравнительный анализ рентгенограмм образцов и механических смесей продемонстрировал достаточно высокую относительную кристалличность (75-90%) ZSM-5 в экструдатах. Для всех образцов были определены значения механической

прочности на раздавливание, которая имеет нелинейную зависимость от содержания цеолита в образцах. В интервале 0-20 мас. % ZSM-5 наблюдается увеличение прочности с последующим снижением прочности при 30 мас. % цеолита и выходом на плато при содержании 50-70% мас. %цеолита, при дальнейшем увеличении содержания ZSM-5 прочность уменьшается. Для объяснения значений прочности морфология поверхности образцов была исследована методом СЭМ. Были определены текстурные характеристики носителей, демонстрирующие ожидаемое увеличение удельной поверхности и микропористости образцов с увеличением содержания цеолита. Методом ИК-спектроскопии обнаружен сдвиг полосы асимметричных валентных колебаний связей Si-O-Si цеолита, что может свидетельствовать об изменении соотношения Si/Al в каркасе при его деалюминировании. Величина сдвига линейно увеличивается с уменьшением содержания цеолита. На снимках ПЭМВР обнаружено появление аморфных Al-содержащих частиц на поверхности ZSM-5. Методами ПЭМВР с EDX-картированием и твердотельной ^{27}Al и ^{29}Si ЯМР спектроскопии было количественно определено изменение Si/Al в цеолите в составе экструдатов. Обнаружено линейное увеличении Si/Al с 9,4 для чистого ZSM-5 до 15,6 для образца с 20 мас. % ZSM-5, что свидетельствует об удалении ≈60% атомов Al из каркаса ZSM-5.

В данной работе активность катализаторов на основе композитных систем Al_2O_3/ZSM-5 была исследована в процессе гидропереработки отработанного растительного масла (ОРМ) - возобновляемого сырья для получения углеводородов топливного назначения [2]. Использование композитного носителя позволяет объединить процессы гидродеоксигенирования и гидроизомеризации, которые приводят к образованию компонентов биотоплива – изомеризованных алканов. Для количественного исследования каталитической активности в процессе гидропереработки ОРМ методом пропитки по влагоемкости были приготовлены катализаторы с Ni-Mo активным компонентом на носителях с различным содержанием цеолита [3]. Деалюминирование цеолитного каркаса как следствие взаимодействия между Al_2O_3 и ZSM-5 при разном содержании цеолита в составе гранул приводит к явному изменению кислотности носителей. Таким образом, варьирование количества цеолита в составе носителя приводит к изменению конверсии, селективности образования изомеризованных алканов и скорости дезактивации катализаторов.

Благодарности: Работа поддержана грантом Министерства науки и высшего образования РФ на проведение крупных научных проектов по приоритетным направлениям научно-технологического развития (проект № 075-15-2024-646)

Литература:

[1] Hargreaves J. S. J. et al., Catalysis Science and Technology, 2013, 3, 5, 1165–1171.
[2] Banga S. et al., J. Energy Nexus, 2023, 10, 100209.
[3] Shinkevich K.S. et al., Applied Catalysis A: General, 2022, 644, 118801.

МШ-6

Гидропревращения поликарбоната на основе бисфенола А в ароматические углеводороды в присутствии in situ синтезированного фосфида никеля

Мухтарова М., Голубева М.А., Максимов А.Л.
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, Москва, Россия
mukhtarova@ips.ac.ru

В настоящее время химическая переработка пластиковых отходов в продукты нефтехимии является одной из актуальных задач. Однако большинство работ по химической переработке пластиковых отходов посвящено изучению активности катализаторов на основе благородных металлов, высокая стоимость которых ограничивает их использование. За последнее десятилетие катализаторы на основе переходных металлов (оксиды, фосфиды, нитриды, карбиды) зарекомендовали себя в качестве альтернативы традиционным катализаторам за счет их высокой каталитической активности и низкой стоимости [1]. Одним из широко используемых на сегодняшний день полимеров является поликарбонат на основе бисфенола А. Он применяется в производстве упаковочных и строительных материалов с мировым производством около 6 млн т в год [2].

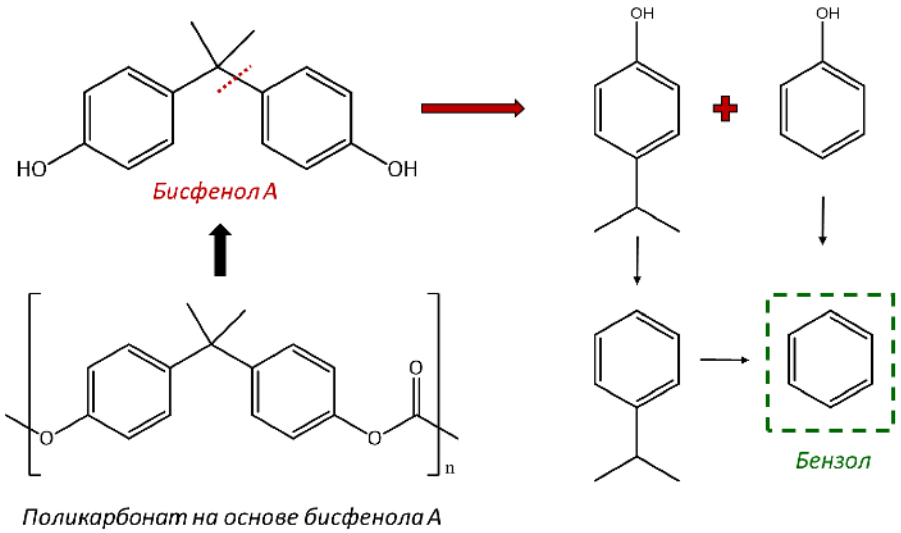


Рис. 1. Предполагаемая схема гидропревращений поликарбоната на основе бисфенола А в присутствии in situ синтезированного фосфида никеля

В данной работе были исследованы гидропревращения поликарбоната и его мономерного структурного звена, бисфенола А (рис. 1), в присутствии *in situ* синтезированного фосфида никеля при различных условиях реакции (варьировались температура, давление водорода, мольное соотношение субстрат/металл, тип растворителя). В качестве основного продукта гидропревращений образовывался бензол с селективностью до 71% при количественной конверсии (350 °С, 9 МПа, 6 ч). Также среди продуктов были идентифицированы фенол, п-изопропилфенол и кумол.

Установлено, что использование в качестве растворителя этанола и ацетона способствует повышению селективности по кумолу до 31%.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 24-79-00274.

Литература:

[1] Zhang J. Sun J. Wang Y. // Green Chem. 2020. V. 22. P. 1072–1098.
[2] Wang J., Jiang J., Meng X., Li M., Wang X., Pang S., Ragauskas A. J. // Environ. Sci. Technol. 2020. V. 54. P. 8390–8400.

МШ-7

Исследование взаимодействия предшественников Ni и Mo с цеолитом USY и их влияние на каталитические свойства NiMo/USY и NiMo/USY-Al_2O_3 в гидрокрекинге гексадекана

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

Современные катализаторы гидрокрекинга (ГК) – это бифункциональные системы, которые совмещают в своём составе как металлический, так и кислотный компоненты, в качестве которых преимущественно выступают Ni-Mo(W)-S и цеолит USY. Активность, стабильность и селективность катализаторов ГК, а также распределение продуктов в ходе процесса, определяется балансом между данными компонентами. Условия нанесения металлического компонента могут оказывать непосредственное влияние на соотношение гидрирующе-дегидрирующих и кислотных характеристик цеолитсодержащих катализаторов ГК, что представляет значительный интерес.

Для изучения влияния состава пропиточного раствора на физико-химические и каталитические свойства катализаторов ГК был получен гранулированный носитель, содержащий 70 мас.% Al_2O_3 и 30 мас.% USY. Далее было синтезировано 2 композитных катализатора NiMo/USY-Al_2O_3. Первый образец получали последовательной пропиткой носителя предшественником Mo, затем предшественником Ni с прокаливанием на каждой стадии. Второй катализатор получали совместной пропиткой предшественников (Ni и Mo) с добавлением лимонной кислоты (CA). Катализаторы сушили при 120°C и прокаливали при 500°C. Содержание металлов в катализаторах: Ni-3 мас.% и Mo-10 мас.%.

Результаты ПЭМВР, РФЭС и ТПВ показывают, что состояние и морфология нанесенных Ni и Mo в катализаторах различаются. В то же время пропитка различными растворами влияет и на кислотные свойства катализаторов. Согласно данным ^{29}Si ЯМР присутствие лимонной кислоты в пропиточном растворе приводило к изменению соотношения Si/Al в каркасе цеолита Y. Каталитические свойства образцов приведены в таблице 1.

Таблица 1. *Конверсия гексадекана, нафталина и дибензотиофена на исследуемых катализаторах*

Образец	Гидрирующая функция		Кислотная функция		
	Конверсия, %		Конверсия гексадекана, %		
	ДБТ	Нафталин	280°C	290°C	300°C
Mo-Ni/USY-Al_2O_3	41.7	48.2	37.3	46.5	56.0
NiMo+CA/USY-Al_2O_3	46.1	48.6	40.5	50.9	64.1

Использование пропиточных растворов различного состава оказывало влияние на каталитические свойства образцов в реакциях гидрообессеривания ДБТ и гидрирования

нафталина (240°C; 3.5 МПа; 20 $ч^{-1}$; H_2/сырье 200 об./об.). Также модифицированные лимонной кислотой образцы обладали более выраженными кислотными свойствами, что проявлялось в значительном увеличение конверсии в процессе гидрокрекинга гексадекана (280-300°C; 4.0 МПа; 4 $ч^{-1}$; H_2/сырье 300 об./об.).

Следующим этапом данной работы стало исследование взаимодействия предшественников нанесенных металлов Ni и Mo с цеолитом USY. В аналогичных с NiMo/USY-Al_2O_3 катализаторами условиях синтеза была получена серия образцов: 1) Mo/USY; 2) Mo+CA/USY; 3) Mo-Ni/USY (последовательно нанесение: Mo, затем Ni); 4) NiMo+CA/USY (совместное нанесение NiMo).

По результатам ПЭМВР и ЭСДО показано, что образец Mo+CA/USY содержал как большее количество Mo на поверхности USY, так и большее количество катионов $Mo^{5+}_{(Oh)}$ стабилизированных, вероятнее всего, в каналах цеолита по сравнению с образцом Mo/USY. На основании данных ПЭМВР установлено, что в образце NiMo+CA/USY дисперсность Ni меньше по сравнению с образцом Mo-Ni/USY. В то же время, методом ЭСДО показано, что введение Ni приводило к существенному росту частиц MoO_3 для образца Mo-Ni/USY.

Полученные катализаторы тестировали в гидрокрекинге гексадекана (320°C; 4.0 МПа; 12.6 $ч^{-1}$; H_2/сырье 300 об./об.). Образцы на основе чистых цеолитов дезактивируются в ходе реакции (рисунок 1), чего не наблюдалось для NiMo/USY-Al_2O_3 катализаторов. Катализатор NiMo+CA/USY, приготовленный с лимонной кислотой, обладал более высокой активностью по сравнению с другими образцами.

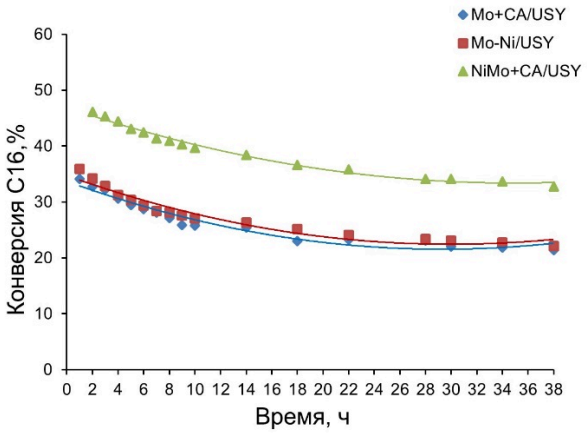


Рисунок 1. *Конверсия гексадекана в зависимости от времени проведения эксперимента*

В результате работы показано, что предшественники активного компонента по-разному взаимодействуют с цеолитом USY и оказывают различное влияние на обе функции бифункционального катализатора ГК. Данный подход может быть использован для регулирования как гидрирующих, так и кислотных свойств цеолитсодержащих катализаторов гидрокрекинга.

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

МШ-8

Синергетический эффект при одновременном введении Si и B в псевдобемит: влияние на активность $NiMo/Al_2O_3$ катализатора в гидроочистке вакуумного газойля

Романова Т.С., Надеина К.А., Данилова И.Г., Пахарукова В.П., Герасимов Е.Ю., Просвирин И.П., Климов О.В., Носков А.С.
Институт катализа СО РАН, Россия, Новосибирск
t.romanova6@catalysis.ru

Каталитический крекинг (КК) является одним из ключевых процессов нефтеперерабатывающей промышленности, обеспечивая высокую глубину переработки нефти с получением компонентов бензинов, дизельных топлив, высокоценных олефинов C_2-C_4. Прямогонный вакуумный газойль (ВГО), сырье КК, содержит значительное количество нежелательных сера- и азотсодержащих соединений, присутствие которых в сырье увеличивает скорость дезактивации катализаторов каталитического крекинга. В связи с этим ВГО необходимо подвергать гидроочистке, однако, поскольку с каждым годом на процессы нефтепереработки поступает все более тяжелое сырье, необходима разработка катализаторов, обладающих более высокой активностью в гидроочистке ВГО.

Традиционные катализаторы гидроочистки ВГО представляют собой $NiMo/\gamma$-Al_2O_3 системы. Увеличить каталитическую активность таких систем можно за счет модифицирования их состава. Кремний и бор являются наиболее распространенными модификаторами для увеличения активности за счет улучшения физико-химических характеристик [1,2]. Наиболее часто источники модификаторов вводят на стадии синтеза Al_2O_3. Индивидуальное введение Si или B в предшественник Al_2O_3, псевдобемит (ПБ), согласно литературе, оказывает положительный эффект в гидроочистке ВГО [3,4]. Можно ожидать, что одновременное введение модификаторов будет способствовать появлению синергетического эффекта, и, как следствие, большему росту активности катализаторов в целевых реакциях гидроочистки ВГО.

Синтез модифицированных Al_2O_3 носителей включал синтез модифицированных ПБ, пластификацию, экструзию и термическую обработку. Полидиметилсилоксан и борная кислота были использованы в качестве источников модификаторов, которые добавляли в различных концентрациях на стадии приготовления ПБ. Псевдобемиты обозначены как ПБSixBy, носители – AlSixBy, где x – содержание Si (масс.%) в ПБ, y – содержание B (масс.%) в ПБ. В качестве образцов сравнения были приготовлены носители AlSi0,5 (0,5 масс.% Si) и AlB1 (1 масс.% B), содержащие только Si или B. NiMo/AlSixBy катализаторы готовили методом вакуумной пропитки полученных носителей.

Согласно данным РФА, добавление модификаторов в процессе синтеза ПБ приводит в первую очередь к изменению размера первичных кристаллов ПБ. Введение Si способствует росту среднего размера ОКР, а введение B – к снижению. Изменения в формировании частиц ПБ влияют, согласно данным ТГА, на фазовый переход ПБ в Al_2O_3. Увеличение содержания бора в образцах, содержащих Si и B, увеличивает температуру кристаллизации Al_2O_3. Также при одновременном введении модификаторов увеличивается концентрация ЛКЦ носителя.

Одновременное введение Si и B влияет на текстурные характеристики носителей и далее катализаторов. Катализатор NiMo/Al-Si0,25B0,5 обладает наибольшими значениями удельной площади поверхности, объема и диаметра пор (табл.1). Также

образец характеризуется наибольшим количеством широких мезопор среди катализаторов, содержащих одновременно Si и B.

По данным ПЭМВР, модифицирование 0,25%Si и 0,5%B привело к увеличению длины слоя активного компонента (L) относительно образцов сравнения (табл.1). Для данного образца число слоев частиц активного компонента (N) выше, чем для образца сравнения с Si, и такое же, как для образца с B. По данным РФЭС определено, что NiMo/Al-Si0,25B0,5 характеризуется повышенным содержанием NiMoS фазы и наибольшим содержанием Mo^{4+} в активной фазе.

Таблица 1 – Текстурные и морфологические характеристики катализаторов

Катализатор	S, $м^2/г_{нос}$	V, $см^3/г_{нос}$	D, нм	Доля пор >13 нм, %	L, нм	N	Mo^{4+},%	NiMoS, %
NiMo/Al-Si0,5	149	0,4	11,5	54	3,2	1,3	78,6	58,3
NiMo/Al-B1	146	0,4	11,3	46	3,2	1,7	84,3	65,3
NiMo/Al-Si0,25B0,5	151	0,5	12,1	50	3,6	1,7	85,9	64,4
NiMo/Al-Si0,5B0,25	138	0,3	9,3	33	2,0	2,3	82,0	60,6
NiMo/Al-Si0,5B1	177	0,4	8,5	33	2,5	2,4	82,4	58,6

Тестирование катализаторов проводилось в условиях гидроочистки прямогонного ВГО (0,85 масс.% S, 0,11 масс.% N) при 360 и 375 °C (рис.1). Катализатор NiMo/Al-Si0,25B0,5 обладает наилучшей гидрообессеривающей активностью при обеих температурах и характеризуется наилучшей активностью в гидродеазотировании при 375 °C.

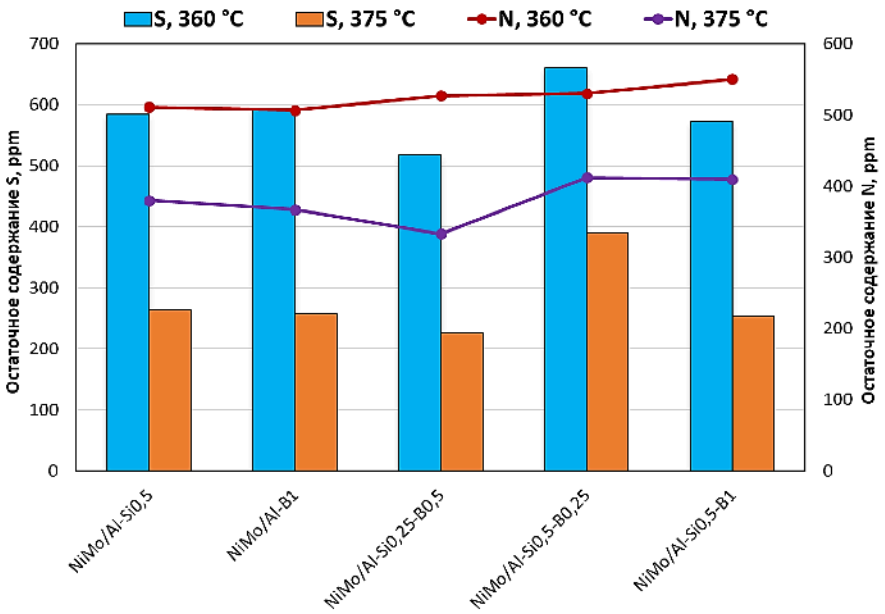


Рис. 1. Данные по остаточному содержанию серы и азота, ppm в гидроочищенном ВГО

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

Литература:

[1] Sánchez-Minero F. и др. // Catalysis Today. 2008. V. 133-135. P. 267–276.
[2] Chen W. и др. // Journal of Catalysis. 2013. V. 304. P. 47–62.
[3] Данилевич В. В. и др. // Катализ в промышленности. 2019. Т. 19. №. 3. С. 193.
[4] Nadeina K. A. И др. // Applied Catalysis B: Environmental. 2021. V. 280. P. 1.

МШ-9

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

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

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

В рамках данной работы в процессе гидроочистки прямогонной бензиновой фракции (ГО ПБФ), содержащей фосфор, были испытаны промышленные NiMo (17% Mo, 3,5% Ni) и CoMo (12% Mo, 3,6% Co) образцы, чистый Al_2O_3, а также образец катализатора NiMo-615 (6% Mo, 5,5% Ni) с повышенным соотношением Ni/Mo, описанный в [2]. В качестве источника фосфора в сырье добавляли трифенилфосфин в количестве, соответствующем 250 ppm P. Тестирование проводили при следующих условиях: температура – 200°C, давление – 25 бар, ОСПС – 4 $ч^{-1}$, H_2/сырье – 200 $м^3/м^3$.

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

Таблица 1 – Содержание фосфора в образцах

Образец	NiMo	CoMo	NiMo-615	Al_2O_3
$\omega(P)_{св}$, мас. %	2,3	1,4	0,0	0,0
$\omega(P)_{ПР}$, мас. %	3,6	3,2	2,9	1,0
$\Delta\omega(P)$, мас. %	1,3	1,8	2,9	1,0

Анализ катализаторов методом азотной порометрии показал, что у образцов, испытанных в процессе ГО ПБФ с добавленным фосфором, площадь поверхности уменьшается на 11-40 $м^2/г$, объем пор при этом снижается на 0,09-0,14 $см^3/г$ относительно тех же образцов, испытанных в ГО ПБФ без добавления фосфора. Также наблюдается снижение высоты изотерм без изменения формы петли гистерезиса.

МШ-9

На HAADF-STEM снимках всех катализаторов наблюдается равномерное распределение фосфора по поверхности катализаторов. Длина сульфидных слоев не изменяется после реакции с фосфорсодержащим сырьем, однако снижается количество сульфидных слоев в пакете.

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

На рентгенограммах исследованных образцов все наблюдаемые пики относятся к фазам оксида алюминия γ-Al_2O_3 и χ-Al_2O_3 в составе материала носителя. При этом для каждого из образцов зафиксировано дополнительное рассеяние в области углов 6-17°, что свидетельствует о наличии рентгеноаморфных соединений, идентифицировать которые не представляется возможным. На рентгенограмме чистого Al_2O_3, протестированного в реакции ГО ПБФ с добавлением Р, так же наблюдается увеличение интенсивности рассеяния в области углов 9-15°.

Таким образом, по совокупности полученных данных можно предположить, что фосфор взаимодействует с поверхностными группами оксида алюминия, образуя фосфат алюминия $AlPO_4$. Однако, содержание фосфора в образце Al_2O_3 было наименьшим среди протестированных образцов. Учитывая результаты РФЭС, а также корреляцию между увеличением содержания металла-промотора в образце и количеством фосфора в нем после реакции, можно предположить, что фосфорсодержащие соединения в процессе гидроочистки также вступают в реакцию с Ni/Co, образуя при этом соответствующие фосфаты.

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

[1] Bota G., Jin P., Farelas F. et al. // Corrosion. 2019. V. 74. P. 1351–1362.
[2] Salomatina A. A., Nadeina K. A., Klimov O. V. et al. // Energy and Fuels. 2022. V. 36. P. 15088–15099.

МШ-10

Спектральный мониторинг реакции гетерофазного гидросилилирования в проточных условиях

Терещенко А.А.[1], Гончарова И.К.[2,3], Загребаев А.Д.[1], Чапек С.В.[1], Нечитайлова И.О.[1], Солдатов А.В.[1], Гуда А.А.[1], Арзуманян А.В.[2,3]

1 – Международный исследовательский институт интеллектуальных материалов Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

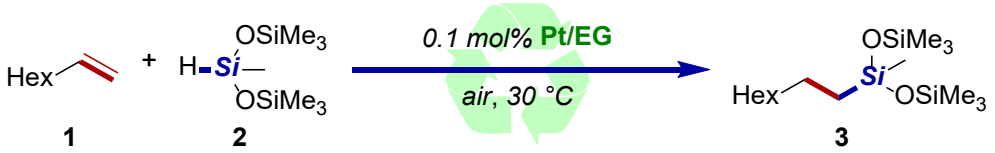
2 – Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

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

antereshenko@sfedu.ru

Гидросилилирование алкенов — промышленно важный каталитический процесс получения органосиланов. В данном процессе зачастую применяются гомогенные платиновые катализаторы, которые обеспечивают высокую скорость реакции и селективность при низкой загрузке катализатора. [1, 2]. Однако такие катализаторы сложно отделить от продуктов. Применение гетерофазных (бифазных) каталитических систем облегчает задачу отделения катализатора и обеспечивает возможность его регенерации и повторного использования.

В частности, ранее нами была показано применение гетерофазной Pt/EG-каталитичекой системы (EG - этиленгликоль) для реакции 1-октена **1** и бис(триметилсилокси)метилсилана **2** (1), позволяющая осуществлять многократную рециклизацию катализатора (~40 раз) [3]:



1 **2** **3** (1)

Однако масштабирование такого гетерофазного процесса осложняется проблемами тепло- и массопереноса. Предлагаемым решением является перевод реакции из стационарного режима (в колбе) в проточный капельный режим с использованием разработанных микрофлюидных систем для подачи реагентов и капиллярных реакторов [4].

Помимо решения задачи масштабирования, проведение синтеза в режиме непрерывного потока выгодно по нескольким причинам. Во-первых, проведение реакции в тонких капиллярах позволяет осуществить эффективное перемешивание реагентов и увеличить отношение площади раздела фаз к их объему, за счет чего достигается высокая скорость реакции. Во-вторых, с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) можно эффективно осуществлять *in situ* мониторинг конверсии реагентов в реакционных условиях по убыли сигнала, связанного с валентными колебаниями ν(Si-H) и ν(C=C) (рис. 1а). В частности, установлена полная

конверсия менее чем за 3 мин, причем эти результаты коррелируют с полученными традиционным методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) (рис 1б).

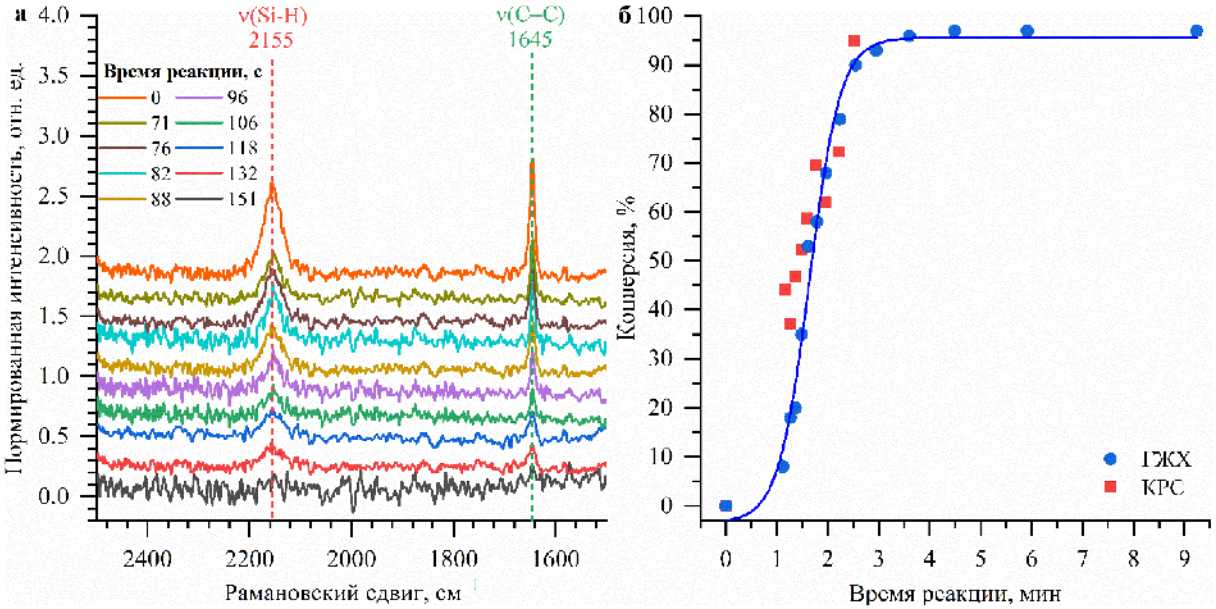


Рис. 1. (а) Спектры комбинационного рассеяния продуктов, синтезированных при варьировании скорости потока от 70 до 150 мкл/мин (как для реагентов, так и для катализатора), что обеспечивает различное время реакции; (б) зависимости конверсии бис(триметилсилокси)метилсилана от времени реакции, оцененные с помощью ГЖХ и КРС. Трубка из тефлона диаметром 0,325 мм использовалась в качестве реактора.

Мы полагаем, что эти результаты, наряду с легко достижимым разделением фаз и миниатюризацией системы путем использования микрофлюидных 3D-печатных реакторов, откроют новые перспективы для автоматизации и практического применения реакции гетерофазного гидросилилирования и послужит значительным шагом в реализации концепции «лаборатории на чипе».

Благодарности: Исследование выполнено при поддержке Программы стратегического академического лидерства Южного федерального университета («Приоритет 2030»).

Литература:

[1] Meister T.K., Riener K., Gigler P. [и др.] // ACS catalysis. 2016. V.6, №2. P. 1274-1284.
[2] Abakumov G.A., Piskunov A.V., Cherkasov V.K. [и др.] // Russian Chemical Reviews. 2018. V.87, №5. P. 393.
[3] Goncharova I.K., Novikov R.A., Beletskaya I.P., Arzumanyan A.V. // Journal of Catalysis. 2023. V.418. P. 70-77.
[4] Shapovalov V.V., Chapek S.V., Tereshchenko A.A. [и др.] // Micro and Nano Engineering. 2023. V.20. P. 100224.

МШ-11

Гидролиз-дегидратация целлюлозы мискантуса в глюкозу и 5-гидроксиметилфурфурол в присутствии катализаторов на основе сульфатированного оксида циркония

Черепанова К.С., Медведева Т.Б., Жужгов А.В., Громов Н.В., Пармон В.Н.
Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
gromov@catalysis.ru

В условиях неблагоприятной экологической обстановки и поиска альтернативных ископаемым источников разработка способов превращения растительного сырья в ценные химические продукты представляется актуальным направлением исследований. Одним из перспективных растительных источников углеводсодержащего сырья считается мискантус. Данное растение в своем составе имеет высокое содержание полимеров целлюлозы и ксилана (до 80 %). Кроме того, ежегодный прирост биомассы мискантуса выше, чем у древесных пород (до 25 т/га [1]). Сорт *Сорановский* выведен в ИЦиГ СО РАН, приспособленным к климатическим условиям нашего региона. Таким образом, мискантус является перспективным источником полисахаридов – ксилана и целлюлозы. Из этих полисахаридов путем их одностадийного «one-pot» гидролиза-дегидратации можно получить ряд ценных продуктов, а именно моносахариды (глюкоза, ксилоза), фурановые производные (5-ГМФ, фурфурол), органические кислоты (муравьиная, молочная, левулиновая кислоты) и др., которые можно использовать в качестве предшественников при производстве востребованных продуктов и материалов (биополимеры, высокооктановые топливные добавки, растворители и т.д.). Поэтому разработка твердых каталитических систем для таких процессов представляется актуальной задачей.

Данная работа направлена на разработку эффективных каталитических систем на основе оксидов для процесса гидролиза-дегидратации целлюлозы, выделенных их мискантуса, с получением моносахаридов и фурановых производных.

Для превращения полисахаридов была приготовлена серия катализаторов ZrO_2-S, полученная путем СВЧ-обработки $ZrO(NO_3)_2$ (мощность СВЧ излучения 1000 Вт), пропитанного серной кислотой (1-8 мас.%, Acros Organics). Подбор условий приготовления катализаторов был подобран с помощью математического планирования экспериментов (ПО «Design Expert»). Построены зависимости площади поверхности образцов от варьируемых параметров: доля промотора по S (1 / 4,5 / 8 %), температура (250/285/320 °C) и время (0/5/10 мин) обработки. Приготовленная линейка катализаторов (15 образцов) исследована комплексом физико-химических методов. По данным низкотемпературной адсорбции N_2 ($S_{БЭТ}$ – 77-125 $м^2/г$, $V_{пор}$ – 0,15-0,25 $см^3/г$, $D_{пор}$ – 5,81-8,27 нм) значения удельной поверхности уменьшаются с ростом температуры и времени выдержки образцов, а зависимость удельной поверхности от количества введенного промотора имеет U-образный характер. Согласно РФА, все приготовленные

образцы имеют рентгеноаморфную структуру. Поверхностная кислотность, оценная по значению pH суспензии, находилась в диапазоне 2,7-3,4. По данным ИК-спектроскопии, увеличение содержания промотора приводит к увеличению количества сульфогрупп. С увеличением времени выдержки образцов наблюдается переход мостиковых центров в хелатные. Также увеличение времени и/или температуры обработки катализаторов приводит к уменьшению димерных сульфатных центров и образованию мономерных форм.

В качестве субстрата в исследуемом процессе использовался образец целлюлозы ДОМи-ак, выделенный из мискантуса. Извлечение целлюлозы из мискантуса проводили методом трехстадийной обработки. Для начала мискантус был подвергнут окислительной делигнификации (параметры: измельчение в планетарной мельнице (Fritch, Германия) в течение 10 мин, [ZrO_2] – 1 мас.%, [CH_3COOH] – 30 %, [H_2O_2] – 6 %, T – 100 °C, t – 4 ч). Далее целлюлозный полупродукт для уменьшения количества полиароматических примесей был подвергнут пероксидно-щелочной отбелке (параметры: [NaOH] – 1 %, [H_2O_2] – 0,5 М, T – 40 °C). После второй обработке содержание нецеллюлозных компонентов в образце ДОМи не обнаружено (по ИК-спектроскопия, стандартные методики). Для уменьшения степени кристалличности образец был активирован в планетарной мельнице (параметры: t = 40 мин, N = 400 об/мин, 7 шаров) (образец ДОМи-ак). Таким образом, индекс кристалличности выделенной целлюлозы был снижен с 71 до 40%.

Испытания катализаторов ZrO_2-S проводили в автоклаве высокого давления (Autoclave Engineers, USA) при следующих условиях ([субстрат] – 10 г/л, [катализатор]= 0,63 г/л, T – 190 °C, t = 7 ч). Показано, что наибольший выход глюкозы, равный 20 мол.%, получен в присутствии ZrO_2-S-451 за 1 ч реакции. В присутствии системы ZrO_2-S-12 наблюдается наибольший выход 5-гидроксиметилфурфурола (5-ГМФ), который составил 23 мол.%. Испытание данного катализатора в системе вода-ТГФ позволило увеличить выход ТГФ до 28 мас.%.

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

Литература:

[1] Шумный В. К., Вепрев С. Г., Нечипоренко Н. Н., Горячковская Т. Н., Слынько Н. М., Колчанов Н. А., Пельтек С. Е. // Вестник ВОГиС. – 2010. – Т. 14, № 1. – С. 122-126.

МШ-12

РФЭС- и СТМ-исследование биметаллических наночастиц, нанесённых на высокоориентированный пиролитический графит, и методов управления их строением

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

1 – ЦКП «СКИФ» ИК СО РАН, Кольцово, Россия

2 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

afedorov@catalysis.ru

Гетерогенные каталитические процессы протекают главным образом на границах раздела газ-поверхность и жидкость-поверхность, поэтому на передний план в исследованиях гетерогенных катализаторов выходят методы тонкой настройки их поверхностной структуры. Большими перспективами для таких целей обладают нанесённые биметаллические наночастицы: добавление второго металла даёт возможность модифицировать геометрию и электронную структуру активных центров (так называемые геометрический и лигандный эффекты), за счёт чего биметаллические катализаторы зачастую демонстрируют более высокую активность и/или селективность по сравнению со своими монометаллическими аналогами в целом ряде промышленно значимых реакций (низкотемпературное окисление монооксида углерода, селективное окисление спиртов и другие) [1]. Так или иначе, исследование поверхностной структуры реальных каталитических систем имеет серьёзные ограничения, связанные с их сложной морфологией и низким содержанием активного компонента, ввиду чего на практике часто прибегают к имитации таких систем моделями, состоящими из наночастиц, нанесённых на плоские проводящие носители, например, высокоориентированный пиролитический графит (ВОПГ). Такие модельные системы хорошо подходят для изучения целым комплексом спектроскопических и микроскопических методов, стандартных для науки о поверхности.

Целью данной работы являлось исследование серии модельных биметаллических систем, состоящих из наночастиц, нанесённых на поверхность высокоориентированного пиролитического графита, методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и сканирующей туннельной микроскопии (СТМ). Биметаллические образцы были получены путём последовательного термического вакуумного напыления металлов на поверхность ВОПГ, предварительно модифицированную низкоэнергетическими ионами аргона для создания дефектов и стабилизации наночастиц на поверхности. Эволюция строения приготовленных наночастиц была изучена при различных термических и газовых обработках в режиме ex situ.

Для биметаллических систем на основе палладия двух разных типов были показаны заметные отличия в результате обработки в атмосфере CO [2]. Так, воздействие CO на биметаллические наночастицы, состоящие из Pd и Au – металлов, образующих твёрдый

раствор замещения, – приводило к частичному разрушению сплава и поверхностной сегрегации палладия за счёт его координации с адсорбированными молекулами CO. Также было показано, что процесс сегрегации усиливается с повышением температуры до 150 °C, а отжиг образца в сверхвысоком вакууме при 450 °C восстанавливает первоначальную структуру поверхности. При воздействии атмосферы CO на стехиометрическое интерметаллическое соединение Pd и In в форме наночастиц, нанесённых на ВОПГ, не происходило каких-либо значимых изменений в структуре поверхности вне зависимости от температуры обработки.

Другая часть работы была посвящена изучению процессов сплавления и сегрегации при разных температурах в биметаллических наночастицах, состоящих из металлов, не смешивающихся в массивных системах. Так, для наночастиц Pt-Ag/ВОПГ разрыв смешиваемости был частично преодолён уже на стадии их приготовления, в то время как последующая термическая обработка 300–400 °C вызвала поверхностную сегрегацию серебра [3]. Увеличение температуры и продолжительности обработки образцов Pt-Ag/ВОПГ не приводило к увеличению степени смешения компонентов: выше 450 °C происходила сублимация серебра, а длительная термическая обработка при 350 °C вызывала протекание частичной фазовой сегрегации в образце с образованием отдельных монометаллических наночастиц серебра. Аналогичная термическая обработка биметаллических образцов Pt-Au/ВОПГ при 350–500 °C, напротив, повышала степень смешения металлов; при дальнейшем же повышении температуры начиналось спекание наночастиц [4]. Экспериментальные измерения рентгеновских фотоэлектронных спектров сопровождались теоретическим моделированием интенсивностей их сигналов, что позволяло провести более детальный анализ распределения элементов в биметаллических наночастицах.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках проекта базового бюджетного финансирования ЦКП «СКИФ» ИК СО РАН (проект FWUR-2024-0042).

Литература:

[1] Zaera F. // Chem. Rev. 2022. V. 122. P. 8594-8757.
[2] Fedorov A.Yu., Bukhtiyarov A.V., Panafidin M.A., Prosvirin I.P., Chetyrin I.A., Smirnova N.S., Markov P.V., Zubavichus Y.V., Stakheev A.Y., Bukhtiyarov V.I. // Nano-Structures and Nano-Objects. 2022. V. 29. P. 100830.
[3] Fedorov A.Yu., Bukhtiyarov A.V., Panafidin M.A., Prosvirin I.P., Zubavichus Y.V., Bukhtiyarov V.I. // Appl. Surf. Sci. 2023. V. 636. P. 157872.
[4] Fedorov A.Yu., Bukhtiyarov A.V., Panafidin M.A., Prosvirin I.P., Zubavichus Y.V., Bukhtiyarov V.I. // Nanomaterials. 2024. V. 14. P. 57.

МШ-13

Методика количественного рентгенофазового анализа смесей низкотемпературных форм оксида алюминия

Петров И.Ю.[1,2], Пахарукова В.П.[1,2], Цыбуля С.В.[1,2]
1 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия
2 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
i.petrov2@g.nsu.ru

Нанокристаллические оксиды алюминия являются высоко востребованными материалами, которые широко используются в различных технологических приложениях. Благодаря высокой дисперсности, пористости, развитой удельной поверхности и кислотно-основным свойствам поверхности низкотемпературные оксиды алюминия являются особенно привлекательными для использования в катализе, где они применяются как в качестве катализаторов, так и в качестве материалов носителей в нанесенных металлических и оксидных катализаторах [1].

Существует несколько низкотемпературных метастабильных форм оксидов алюминия (γ-Al_2O_3, χ-Al_2O_3, η-Al_2O_3), получаемых из различных гидроксидных предшественников. Основным инструментом идентификации разных форм Al_2O_3 является метод порошковой дифракции. Однако есть острая проблема количественного рентгенофазового анализа смесей разных низкотемпературных форм Al_2O_3. Их порошковые дифракционные картины характеризуются сильным уширением пиков, наличием выраженных эффектов диффузного рассеяния и анизотропным уширением ряда рефлексов [2]. Всё это исключает использование стандартных методов количественного рентгенофазового анализа, предназначенных для диагностики хорошо окристаллизованных кристаллических фаз.

Целью данной работы является разработка алгоритма методики количественного рентгенофазового анализа низкотемпературных форм оксида алюминия. В основе предлагаемого алгоритма лежит представление от том, что дифракционную картину смеси оксидов алюминия можно представить линейной комбинацией экспериментальных референсных профилей разных индивидуальных форм Al_2O_3. Задача количественного рентгенофазового анализа сводится к уточнению методом наименьших квадратов коэффициентов в линейной комбинации до достижения наилучшего соответствия между экспериментальной дифракционной картиной анализируемой смеси и рассчитанной на основе референсных профилей. Процедура предварительной нормировки экспериментальных дифракционных профилей с переводом в электронные единицы открывает возможность анализа рентгенограмм, измеренных на приборах с разной геометрией съемки и разными инструментальными параметрами.

На основе предложенного алгоритма написан прототип программы на языке программирования Python по количественному рентгенофазовому анализу

низкотемпературных форм оксида алюминия. Для проверки работоспособности методики и программы проведен количественный рентгенофазовый анализ механических смесей γ-Al_2O_3 и χ-Al_2O_3 заданного состава. Дифракционные картины смесей и референсных индивидуальных оксидов измерены на порошковых дифрактометрах с разной геометрией съемки и разными анодами рентгеновской трубки.

Тестирование программы на образцах с заданным составом продемонстрировало работоспособность алгоритма: абсолютная ошибка определения во всех случаях не превышала 5 масс.%. Для повышения точности в дальнейших исследованиях планируется добавить стадию утончения ряда инструментальных факторов.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект FWUR-2024-0032)
Петров И.Ю. благодарит за поддержку программу Приоритет-2030

Литература:

[1] Busca G. //Advances in catalysis. – Academic Press, 2014. – Т. 57. – С. 319-404.
[2] Tsybulya S. V., Kryukova G. N. //Physical review B. – 2008. – Т. 77. – №. 2. – С. 024112.

МШ-14

Влияние условий механохимического синтеза $NiO-CuO/Al(OH)_3$ на каталитическую активность в процессе пиролиза метана

Шивцов Д.М.[1,2], Веселов Г.Б.[1], Афонникова С.Д.[1], Шелепова Е.В.[1], Бауман Ю.И.[1], Шубин Ю.В.[2,3], Мишаков И.В.[1,2]

1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

2 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

3 – Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск, Россия

danil@catalysis.ru

Водород является ценным реагентом. Он широко востребован в таких областях, как нефтепереработка, металлургия и химическая промышленность. Пиролиз углеводородов является одним из перспективных методов получения H_2 без примесей CO_x. А замена факельного сжигания данной технологией позволит экологично и эффективно перерабатывать природный (ПГ) или попутный нефтяной газ (ПНГ) [1].

Термический пиролиз метана, основного компонента ПГ и ПНГ, осуществляется при 1300°C для получения приемлемой производительности по водороду. Применение катализаторов на основе Fe, Co и Ni позволяет существенно снизить температуру процесса до 600°C [2]. Наличие второго металла в качестве легирующей добавки (Cu, Pt, Pd, и др.) позволяет увеличить производительность [3]. Использование текстурных промоторов (Al(OH)3, MgO и др.) препятствует спеканию активного компонента. К тому же оксидные системы легко-формуемы, что является благоприятным фактором для использования их на промышленном уровне.

Существует множество способов получения приведённых выше каталитических систем. Одним из перспективных методов является механохимический синтез (МХС). Отсутствие экологически вредных растворителей позволяет отнести механохимию к «Зелёной химии», которая в последнее время становится всё более актуальной в связи с растущей заботой об окружающей среде.

МХС широко применяют как для синтеза сплавов, так и для оксидных систем. Для этого механическую смесь исходных порошков оксидов (премикс) смешивают в необходимых соотношениях и помещают в мельницу, где подвергают ударному воздействию мелющими телами. Несмотря на то, что МХС является распространённым методом синтеза, малое количество работ направлено на исследование взаимосвязи каталитической активности в процессе пиролиза метана и параметров МХС.

Таким образом, исследование механизма образования каталитической системы в зависимости от условий МХС является актуальной задачей. Поэтому в данной работе будет рассмотрено влияние параметров механохимического синтеза на активность $NiO-CuO/Al(OH)_3$ в процессе каталитического пиролиза метана. МХС проводили в планетарных мельницах «Активатор – 2S» и «Активатор – XS». В ходе синтеза варьировали такие параметры, как время активации, центробежное ускорение (g) и

диаметр мелющих тел. Полученные оксидные системы были охарактеризованы набором физико-химических методов анализа: ТПВ-H_2, СЭМ и т. д.

Результаты каталитических испытаний свидетельствует о том, что МХС порошков оксидов, начиная от 40g в течение 10 минут, приводит к получению высокоактивного катализатора, по сравнению с результатами, полученными на механической смеси без МХС (рис. 1).

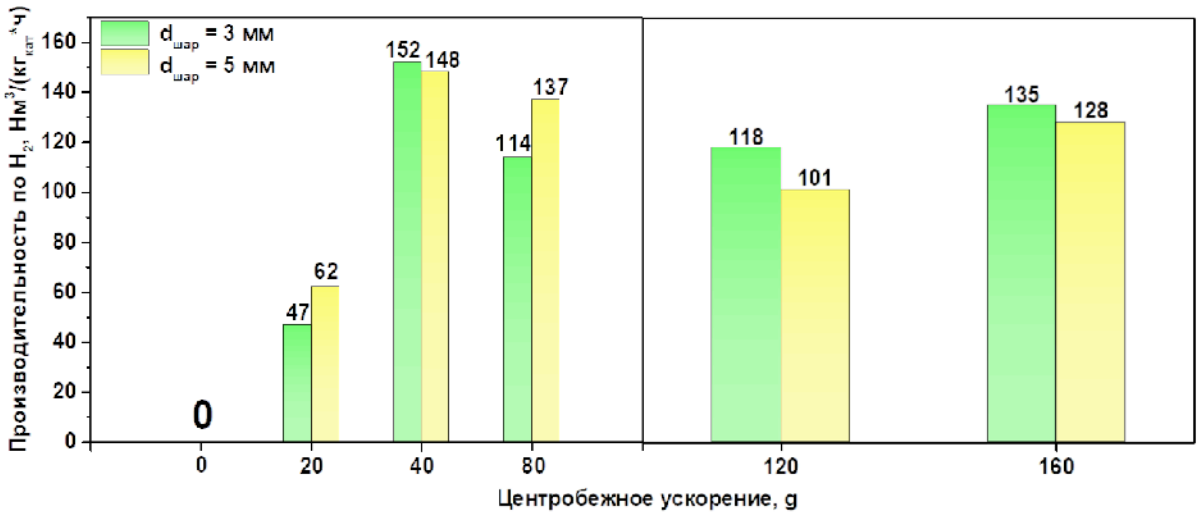


Рис. 1. Зависимость производительности по водороду на катализаторе NiO-CuO/Al(OH)$_3$ в процессе каталитического пиролиза метана при температуре 650°C в течение 120 минут от величины центробежного ускорения и диаметра мелющих шаров

В докладе будет подробно обсуждено влияние условий МХС на активность и механизм образования NiO-CuO/Al(OH)$_3$ катализаторов в процессе каталитического пиролиза метана, а также рассмотрены морфологические и текстурные свойства получаемого углеродного материала.

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

Литература:

[1] Weyant C.L., Shepson P.B., Subramanian R., Cambaliza M.O.L., Heimburger A., McCabe D., Baum E., Stirm B.H., Bond T.C. // Environmental Science & Technology. 2016. V.50. P.2075–2081.
[2] Pudukudy M., Yaakob Z., Takriff M.S. //Energy Conversion and Management. 2016. – V.126. – P.302-315.
[3] Afonnikova S.D., Mishakov I.V., Bauman Y.I., Trenikhin M.V., Shubin Y.V., Serkova A.N., Vedyagin A.A. // Topics in Catalysis. 2023. V.66. P.393-404.

МШ-15

Синтез углеродных нановолокон различной морфологии в процессе разложения трихлорэтилена на микродисперсных Ni-M (M = Mo, W, Pd, Sn) катализаторах

Потылицына А.Р., Руднева Ю.В.[2], Попов А.А.[2], Бауман Ю.И.[1], Шубин Ю.В.[2], Ведягин А.А.[1], Мишаков И.В.[1]

1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

2 – Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск, Россия

potylicy@catalysis.ru

Углеродные нановолокна (УНВ) представляют собой наноразмерные нитевидные структуры, состоящие из слоёв графена, которые имеют форму конусов, чашечек или пластин, уложенных друг на друга. За несколько десятилетий ученые определили набор уникальных физико-химических свойств, присущих УНВ: большая удельная поверхность, инертность, хорошая электро- и теплопроводность. Сочетание таких характеристик обуславливает широкий выбор областей, где данные материалы могут применяться. К настоящему моменту УНВ нашли применение в составе разнообразных композиционных и функциональных материалов на основе бетона, полимеров, смазок, литий-ионных батарей, а также в качестве адсорбентов и носителей для катализаторов.

В данной работе углеродные нановолокна были получены в результате каталитического разложения трихлорэтилена (C_2HCl_3, ТХЭ) на массивном никеле и его сплавах. Известно, что в разложении хлорзамещённых углеводородов эффективны сплавные Ni-M системы в виду их устойчивости к хлорированию. А подбор модифицирующего металла M в ряде случаев позволяет значительно повысить активность никеля и его устойчивость к дезактивации. Так, было показано, что введение Mo, W, Pd в состав сплава на основе никеля способствует увеличению производительности катализатора по углеродному продукту в процессе разложения 1,2-дихлорэтана [1-3].

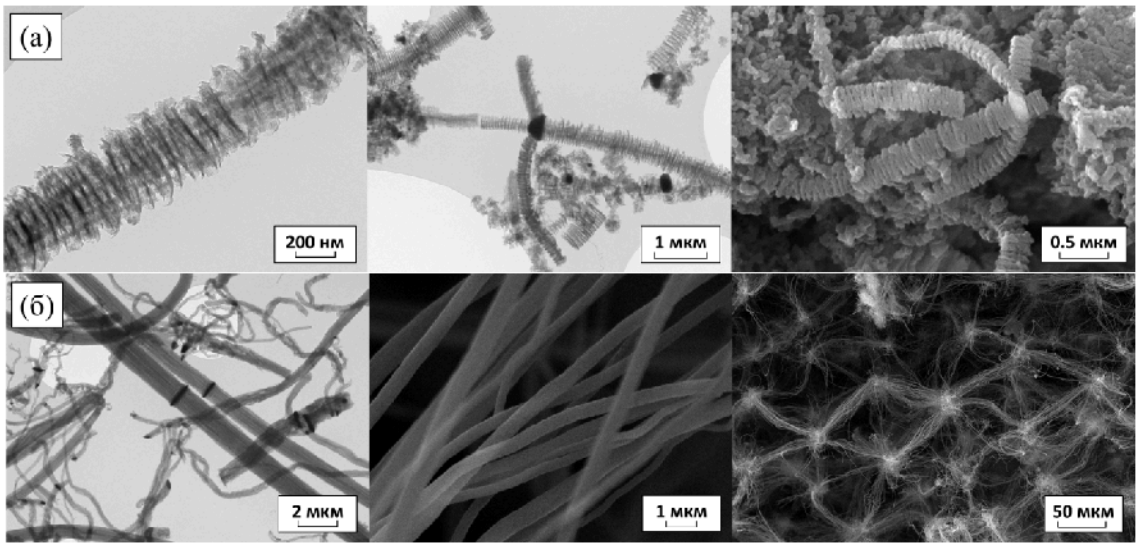


Рис. 1. Снимки СЭМ и ПЭМ углеродных нановолокон, полученных разложением ТХЭ при 600°С а) на 96Ni-4W катализаторе; б) на 99.75Ni-0.25Sn катализаторе.

МШ-15

Наличие хлора в молекуле субстрата (C_2HCl_3) определяет не только элементный состав получаемого продукта, но также его уникальное сегментированное строение. Периодический процесс хлорирования/дехлорирования поверхности катализатора обуславливает импульсный режим роста углеродных нитей с ярко выраженным сегментированным строением (Рис. 1 а). Благодаря рыхлому характеру упаковки графита, полученные углеродные нановолокна характеризуются высокими текстурными показателями ($S_{уд}$ до 400 $м^2/г$ и $V_{пор}$ до 1 $см^3/г$). Однако, как показывает данное исследование, структурные особенности углеродных нитей зависят не только от типа разлагаемого субстрата, но также и от состава катализатора. Волокна с сегментированным строением были получены при разложении ТХЭ на Ni-Mo и Ni-W катализаторах (Рис. 1а). В то же время материал, синтезированный на Ni-Pd и Ni-Sn сплавах, представлен длинными сплошными волокнами, растущими параллельно и образующими макроструктуру в виде «сетки» (Рис. 1б).

В докладе будут обсуждены особенности формирования различных видов углеродных нановолокон, полученных пиролизом C_2HCl_3 на Ni-M катализаторах (M=Mo, W, Sn, Pd). Также будут представлены результаты физико-химических методов анализа (ПЭМ, СЭМ, РФЭС) и текстурные характеристики углеродных продуктов. Кроме того, будут обсуждены возможные области применения синтезированных углеродных продуктов в качестве сорбентов-катализаторов, а также биокатализаторов.

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ для Института катализа СО РАН (проект № FWUR-2024-0034).

Литература:

[1] Bauman Y. I., Kibis L., Mishakov I. V., Rudneva Y., Stoyanovskii V. O., Vedyagin A. A. // Materials Science Forum. 2019. Т. 950. С. 180-184.
[2] Mishakov I. V., Bauman Y. I., Potylitsyna A. R., Shubin Y. V., Plyusnin P. E., Stoyanovskii V. O., Vedyagin A. A. // Kinetics and Catalysis. 2022. Т. 63, № 1. С. 75-86.
[3] Bauman Y. I., Shorstkaya Y. V., Mishakov I. V., Plyusnin P. E., Shubin Y. V., Korneev D. V., Stoyanovskii V. O., Vedyagin A. A. // Catalysis Today. 2017. Т. 293. С. 23-32.

МШ-16

100-xPdxCu@UiO-66-NH_2 и 100-xPdxAu@UiO-66-NH_2 катализаторы селективного восстановления 5-гидроксиметилфурфураля

Морилов Д.П., Тимофеев К.Л., Харламова Т.С.
Томский государственный университет, Томск, Россия
ejsinov@mail.ru

Биомасса представляет собой перспективную альтернативу использования нефти и природного газа для производства многочисленных ценных продуктов более экологичным способом. Среди различных продуктов, получаемых из биомассы, 5-гидроксиметилфурфураль (ГМФ) считается одним из наиболее перспективных видов сырья и важнейшей молекулой-платформой, рассматриваемой в качестве основы для синтеза широкого спектра различных соединений.

В данной работе рассматривается подход к регулированию свойств моно- и биметаллических 100-xPdxCu и 100-xPdxAu (x и 100-x – массовая доля металла в композиции, масс.%) катализаторов восстановления ГМФ за счет взаимодействия с функциональными группами металл-органических координационных полимеров на основе Zr (Zr-МОКП), модифицированных NH_2-группами (UiO-66-NH_2-Y, Y – фракция аминотерефталатных линкеров, %).

Для исследований были получены две серии катализаторов, обозначенные как 100-xPdxCu@UiO-66-NH_2-Y и 100-xPdxAu@UiO-66-NH_2-Y, с различным соотношением Pd и Cu или Au и общим содержанием металла 2 масс. %. Исходные Zr-МОКП и приготовленные на их основе катализаторы были исследованы с использованием комплекса методов, в том числе рентгенофазового анализа, низкотемпературной адсорбции азота, импульсной адсорбции CO, КР- и ИК-спектроскопии. Дополнительно были исследованы адсорбционные свойства исходных Zr-МОПК по отношению к предшественникам Pd, Cu, Au в водных растворах. Каталитические свойства образцов были изучены в восстановлении ГМФ водородом с использованием реактора Parr 4560 (Parr, США) при 160 °C, 15 атм H_2, концентрации ГМФ 0,05 моль/л и мольном отношении ГМФ/металл 100.

Было изучено влияние функциональных групп Zr-МОКП на формирование металлических частиц в структуре координационного полимера, каталитические свойства монометаллических образцов Pd, Cu и Au на основе UiO-66-NH_2-Y с различным содержанием NH_2, а также влияние соотношения Pd:Cu и Pd:Au в биметаллических системах на основе UiO-66-NH_2-50 на селективность превращения субстрата. В частности, для катализаторов Pd@UiO-66-NH_2-Y продемонстрированно, что формирование металлических частиц происходит преимущественно в пористом пространстве носителя за счет стабилизации прекурсора металла NH_2-группами. Каталитические исследования образцов Pd@UiO-66-NH_2-Y с содержанием NH_2-групп до 50% показали их высокую каталитическую активность, обусловленную высокой дисперсностью Pd, причем

максимальная активность наблюдалась для образца Pd@UiO-66-NH_2-50. Дальнейшее увеличение содержания NH_2-групп приводило к существенному снижению активности Pd@UiO-66-NH_2-Y образцов, что было связано с сильным взаимодействием формирующихся Pd центров с функциональными группами Zr-МОКП. Cu@UiO-66-NH_2-Y, в свою очередь, проявлял низкую каталитическую активность.

Для биметаллических образцов на основе UiO-66-NH_2-50 наблюдалось образование биметаллических частиц PdCu и PdAu, в то время как для UiO-66-NH_2-100 – отдельных частиц Pd и Cu или Au. Независимо от наличия аминогрупп в носителе и состава активного компонента, отличительной особенностью катализаторов на основе UiO-66-NH_2-Y было образование 2,5-дигидроксиметилфурана и 2,5-дигидроксиметилтетрагидрофурана в качестве основных продуктов, причем большой вклад продуктов глубокого гидрирования наблюдался на монометаллических Pd-катализаторах. В то же время в биметаллических катализаторах 100-xPdxCu@UiO-66-NH_2-50 и 100-xPdxAu@UiO-66-NH_2-50, характеризующихся формированием биметаллических частиц PdCu и PdAu, соотношение Pd:Cu и Pd:Au позволяет регулировать глубину восстановления ГМФ.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что используемый подход к регулированию свойств катализаторов 100-xPdxCu и 100-xPdxAu за счет взаимодействия предшественников металлов и образующихся металлических частиц или кластеров с функциональными группами Zr-МОПК позволяет целенаправленно получать новые каталитические системы с заданными свойствами для селективного гидрирования ГМФ в ценные продукты. В докладе будут представлены результаты исследований состава, структурных особенностей, окислительно-восстановительных и адсорбционных свойств катализаторов 100-xPdxCu@UiO-66-NH_2-Y и 100-xPdxAu@UiO-66-NH_2-Y во взаимосвязи с их каталитическими характеристиками в гидрировании ГМФ, детализированы пути превращения ГМФ на исследуемых системах.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 23-23-00173.

Литература:

[1] Choudhary V., Mushrif S. H., Ho C., Anderko A., Nikolakis V. // Am. Chem. Soc. 2013. T.135. C.3997
[2] Chen S., Wojcieszak R., Dumeignil F., Marceau E., Royer S.//Chem. Rev. 2018. T. 118. C. 11023.
[3] Timofeev K.L., Vodyankina O.V.// Reaction Chem. Engin. 2021. T.6(3). C. 418
[4] Kong X., Zhu Y., Fang Z., Kozinski J. A., Butler I. S., Xu L., Song H., Wei X. //Green Chem. 2018. T.20. C. 3657.

МШ-17

Синтез и исследование Cu-содержащих катализаторов глубокого окисления для кипящего слоя на основе сферического γ-Al_2O_3, упрочненного магнием

Люлюкин А.П.[1,2], Дубинин Ю.В.[1], Яковлев В.А.[1]
1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
2 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия
lyulyukin2@catalysis.ru

Для современного этапа развития энергетики характерно доминирование приоритетов энергосбережения и экологии. С целью рационального использования энергетических ресурсов, помимо традиционных источников энергии (ископаемых топлив), особый интерес в современном мире проявляется к возобновляемым источникам энергии, некондиционным топливам и отходам для использования в качестве энергоносителей. Традиционное использование высокотемпературного (обычно около 1200 °C) факельного сжигания не позволяет безопасно и эффективно перерабатывать большинство низкосортных топлив и отходов и является одним из основных источников выброса в атмосферу тепла и вредных веществ. Другие традиционные подходы сжигания имеют общие недостатки с факельным: большой выброс в атмосферу токсичных продуктов сгорания, повышенные капитальные затраты за счет больших габаритов оборудования, взрыво- и пожароопасность систем и высокие требования к конструкционным материалам из-за высоких температур целевого процесса [1].

Непригодность обычных топок к эффективной работе при сжигании низкосортных топлив требует создания новых технологий. Технология сжигания в кипящем слое инертного материала различных видов твердого топлива и отходов начала достаточно широко использоваться с середины 70-х годов. Изначально такая технология предполагала использование инертного материала, позволяющего поддерживать тепло- и массообмен. Однако температура ведения процесса оставалась по-прежнему высокой (800 – 1000 °C), что не позволяло снизить количество вредных веществ, поступающих в атмосферу при сжигании. В Институте катализа СО РАН была разработана инновационная технология сжигания в кипящем слое катализатора, способная перерабатывать различные виды топлив, включая некондиционные и низкосортные, экономически эффективно и экологически безопасно [2]. Высокая эффективность достигается за счет использования катализатора в составе материала слоя, что позволяет значительной мере ликвидировать проблемы традиционных способов сжигания.

Использующиеся в настоящее время катализаторы обладают низкой механической прочностью, что требует постоянного обновления материала слоя. Помимо этого, при производстве катализаторов глубокого окисления для кипящего слоя зачастую

применяются соединения хрома, обладающие значительной токсичностью для человека.

Данная работа посвящена синтезу и исследованию безхромного, Cu-содержащего катализатора на основе упрочненных магнием сферических гранул оксида алюминия. Для достижения этой цели были проведены эксперименты с целью оптимизации условий приготовления, а также исследования физико-химических свойств полученного медьмагниевого катализатора. При исследовании механических, структурных и текстурных характеристик использовались следующие методы анализа: низкотемпературная адсорбция азота, истирание, раздавливание, рентгенофазовый анализ (РФА), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), определение температуры 50% конверсии CO, элементный анализ.

Благодарности: Работа поддержана грантом Министерства науки и высшего образования РФ на проведение крупных научных проектов по приоритетным направлениям научно-технологического развития (проект № 075-15-2024-646).

Литература:

[1] Симонов А. Д. и др. Сжигание топлива в псевдоожиженном слое катализатора для решения проблем локального теплоснабжения //Химия в интересах устойчивого развития. – 2001. – Т. 9. – №. 1. – С. 97-104.

[2] Боресков Г. К., Левицкий Э. А. Способ сжигания топлива. – 1983.

МШ-18

Биметаллические AuPd катализаторы для жидкофазного аэробного окисления 5-гидроксиметилфурфураля

Тимофеев К.Л., Харламова Т.С., Морилов Д.П., Светличный В.А., Водянкина О.В.
Томский государственный университет, Томск, Россия
kvintkl@gmail.com

Процесс превращения 5-гидроксиметилфурфураля (5-ГМФ) в 2,5-фурандикарбоновую кислоту (ФДКК) позволяет выгодно утилизировать побочный продукт синтеза биотоплив, которым является 5-ГМФ (рис. 1), а также открывает возможность получать ФДКК – перспективный мономер для синтеза биоразлагаемых полимеров. Благодаря этому 5-ГМФ привлекает большой интерес исследователей, и предлагаются различные способы его превращения в целевые продукты [1]. Для конверсии 5-ГМФ в ФДКК с высоким выходом зачастую используются нанесенные гетерогенные катализаторы с благородным металлом в качестве активного компонента. Наиболее перспективными являются золотосодержащие системы, однако для высокого превращения 5-ГМФ в целевой продукт реакция обычно требует жестких условий (повышенное давление, сильный щелочной агент, pH = 10, температура 100°C). Тем не менее, использование гетерогенных катализаторов с биметаллической сплавной частицей AuPd в качестве активного компонента позволяет не только проводить реакцию в более мягких условиях, но и повысить выход ФДКК за счет синергетического эффекта [2]. В нашей работе рассматривается влияние различных параметров на каталитическую активность активного компонента PdAu в процессе жидкофазного аэробного окисления 5-ГМФ в ФДКК.

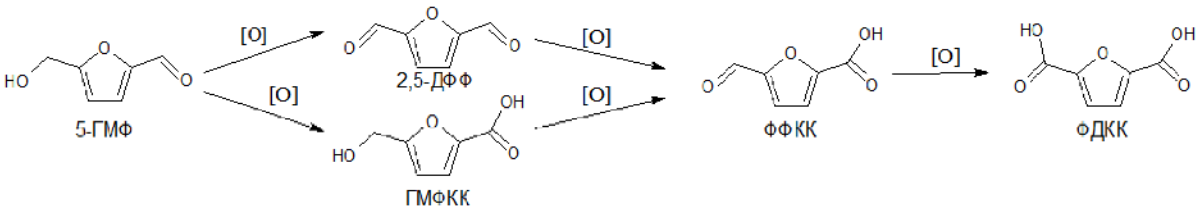


Рис. 1. Схема жидкофазного окисления 5-ГМФ до ФДКК

Наночастицы (НЧ) AuPd различного состава были синтезированы методом импульсной лазерной абляции (ИЛА), нанесенные катализаторы были синтезированы методом «нанесение-восстановление» на носители ZrO_2, а также CeO_2 и $CeZrO_2$. Полученные образцы были исследованы рядом физикохимических методов и протестированы в каталитической реакции окисления 5-ГМФ.

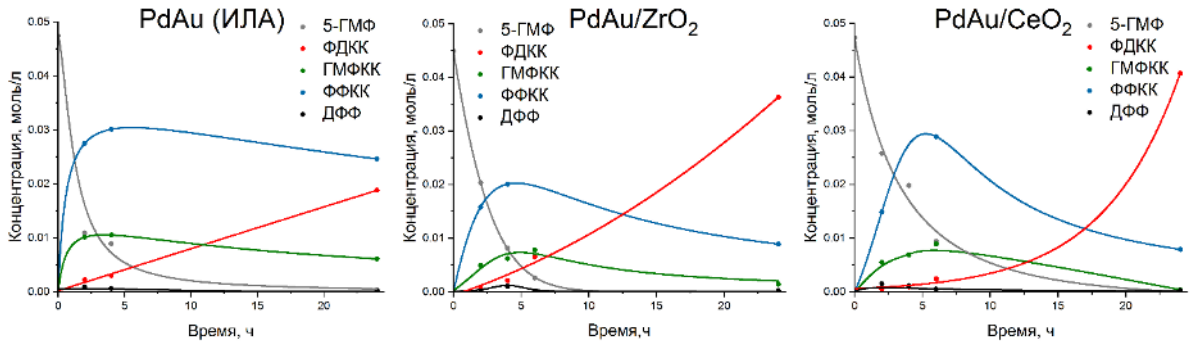


Рис.2. Концентрационные кривые окисления 5-ГМФ на AuPd, полученном методом ИЛА (слева), AuPd/ZrO_2 (по центру) и AuPd/CeO_2 (справа).

Сплавные биметаллические частицы, полученные методом ИЛА, характеризуются высокой конверсией 5-ГМФ и выходом ФДКК (рис.2) по сравнению с монометаллическими Au и Pd НЧ, что указывает на наличие синергетического эффекта. Так же показано, что для сплавных биметаллических AuPd НЧ окисление 5-ГМФ идет через ДФФ с основным продуктом ФФКК, а в случае монометаллических образцов окисление затормаживается после образования ГМФКК.

Для нанесенных образцов AuPd/ZrO_2, полученных методом «нанесение-восстановление» так же сохраняется характер превращения 5-ГМФ, как и для AuPd НЧ, полученных методом ИЛА (рис. 2), однако окисление идет более эффективно, что обусловлено присутствием оксидного носителя. Согласно данным РФА и ПЭМ/ЭДА, во всех образцах присутствуют аналогичные полученным методом ИЛА сплавные AuPd частицы, размещенные на поверхности оксидного носителя $Ce_{1-x}Zr_xO_2$, состав и структура которого определяется отношением Ce:Zr. В ряду ZrO_2 > $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ > CeO_2 растет активность катализаторов в селективном окислении 5-ГМФ в ФДКК. AuPd/CeO_2 характеризуется выходом ФДКК 86% при 100% конверсии 5-ГМФ за 24 ч при 80 °C, в то время как для AuPd/ZrO_2 основным продуктом реакции в этих условиях при полной конверсии 5-ГМФ была ФФКК, являющаяся интермедиатом, предшествующим образованию ФДКК. Наблюдаемая зависимость коррелирует с количеством поверхностного кислорода в оксидном носителе, обусловленного окислительно-восстановительной парой Ce^{3+}/Ce^{4+}, что подтверждается данными ТПВ-H_2-МС. Полученные результаты свидетельствуют о важной роли кислорода оксидного носителя в окислительных превращениях 5-ГМФ на стадии окисления ФФКК в ФДКК.

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-30026).

Литература:

[1] Hameed S., Lin L., Wang A., Luo W. // Catalysts. 2020. V.10. P. 10010120–10010146.
[2] Timofeev K. L., Kharlamova T. S., Ezhov D. E., Salaev M. A., Svetlichnyi V. A., Vodyankina O. V. // Appl.Cat. A: General. 2023. V.656. P. 119121–119131.

МШ-19

Синтез N-гетероциклических соединений из возобновляемого растительного сырья и их применение в качестве жидких органических носителей водорода

Коновалова Д.А.[1.2], Степаненко С.А.[1], Коскин А.П.[1]
1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
2 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия
dkonovalova@catalysis.ru

В настоящее время все большую актуальность приобретает поиск и изучение альтернативных источников энергии, и с этой точки зрения водород является возобновляемым и экологически чистым энергоносителем. Однако ключевая проблема успешного развития водородной экономики заключается в разработке безопасных и эффективных методов транспортировки и хранения получаемого водорода. Данная задача достаточно сложна, так как низкая температура ожижения, высокая взрывоопасность водорода в газообразном виде, а также низкая гравиметрическая плотность энергии в единице объема приводят к высокой себестоимости водородной инфраструктуры [1].

Водород можно запасать в ковалентно связанной форме в различных химических соединениях, с последующим выделением при определенных условиях (гидриды металлов; каталитическое разложение метанола ил муравьиной кислоты). В настоящее время одной из наиболее перспективных технологий является применение жидких органических носителей водорода (ЖОНВ). Технология основана на обратимом химическом связывании H_2 в составе органических молекул (ароматические соединения и N гетероциклы). Использование ЖОНВ, таких как толуол, моно- и дибензилтолуолы позволяет обеспечить высокую энергоемкость, сопоставимую с сжиженным H_2, а также низкую себестоимость благодаря возможности использования существующей инфраструктуры хранения/транспортировки жидких топлив. Однако эндотермичность и энергозатратность стадии дегидрирования ЖОНВ-субстрата усложняют техническую реализацию и снижают энергоэффективность данного процесса.

Хорошо известно, что H_2-насыщенные N-гетероциклы характеризуются низкими температурами дегидрирования (140-250°C) по сравнению с циклическими углеводородами (350°C), а также являются менее летучими соединениями, что позволяет извлекать H_2 высокой чистоты. Однако недостатком N гетероциклов в качестве ЖОНВ является их меньшая доступность, и с этой точки зрения, одним из наиболее перспективных N-гетероциклов является пергидрофеназин (ПГФ), характеризующийся хорошей термостабильностью и высокой весовой емкостью по H_2 (7.2 мас.%). Кроме того, ПГФ может быть получен из продуктов разложения лигнина (составляющего 15-30% лигноцеллюлозной биомассы), что в перспективе делает ПГФ одним из наиболее доступных гетероциклов [2, 3].

МШ-19

В настоящем докладе будет представлено исследование процесса дегидрирования пергидрофеназина как ключевой стадии технологии ЖОНВ. Для реализации данного процесса были применены мезопористые углеродные материалы, полученные путем термической активации растительного сырья (скорлупа кедрового ореха) в присутствии фосфорной кислоты для создания высокопроцентных Pd катализаторов с высокой дисперсностью. Используемые носители и катализаторы были исследованы рядом физико-химических методов, по результатам которых было показано, что химическая активация биомассы с использованием ортофосфорной кислоты позволяет получать материалы с развитой поверхностью (до 1900 $м^2$/г), а также с содержанием допирующих элементов, а именно фосфора, в составе различных фосфорсодержащих групп. Также было исследовано взаимодействия палладиевого прекурсора с поверхностью углеродного носителя и его дальнейшие трансформации, приводящие к формированию и стабилизации высокодисперсных частиц палладия, промотированных фосфором. По результатам каталитических испытаний было показано, что модификация палладия фосфором приводит к росту каталитической активности при дегидрировании ПГФ. Также, в рамках данной работы, была разработана лабораторная методика синтеза ПГФ из продуктов гидрогенолиза лигнина. Процесс проводили с использованием реакций гидрирования и, последующего, аминирования гваякола в присутствии водорода, с использованием ранее упомянутых катализаторов на основе палладия с получением ПГФ с выходом 70%. Таким образом, было показано, что использование данных каталитическим систем позволяет эффективно извлекать водород из гетероциклических субстратов ЖОНВ при более низких температурах, в то время как предложенная методика синтеза потенциально делает ПГФ одним из наиболее распространенных гетероциклов.

Благодарности: Работа поддержана грантом Министерства науки и высшего образования РФ на проведение крупных научных проектов по приоритетным направлениям научно-технологического развития (проект № 075-15-2024-646).

Литература:

[1] M. Niermann, A. Beckendorff, M. Kaltschmitt, K. Bonhoff // International Journal of Hydrogen Energy. 2019. V .44. P. 6631-6654.
[2] Forberg D., Schwob T, Zaheer M., Friedrich M., Miyajima N., Kempe R. //Nature communications. 2016. V.7. P. 13201.
[3] Stepanenko S. A., Koskin A. P., Kukushkin R. G., Yeletsky P. M. //Current Organic Chemistry. 2023. V.27. P. 1677-1682.

МШ-20

Влажное окисление CO при комнатной температуре на Ag_2CuMnO_4 катализаторе

Соковиков Н.А., Свинцицкий Д.А., Черепанова С.В., Боронин А.И.
Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
sokovikov@catalysis.ru

Вследствие стремительного промышленного роста и процесса урбанизации нейтрализация токсичных газов, таких как угарный газ (CO) и летучие органические соединения (ЛОС), на сегодняшний день является важнейшей научной проблемой. Из-за того, что сродство гемоглобина к CO в 200 раз выше, чем к кислороду, даже небольшие (<1 об.%) концентрации CO в атмосфере могут приводить к гипоксии вплоть до летального исхода [1]. Эффективная утилизация CO возможна путем его каталитического окисления в более безопасный углекислый газ. Реализация этих процессов в стандартных условиях остается одной из основных задач гетерогенного катализа по причине того, что большинство катализаторов теряют активность в присутствии паров воды. Например, высокоэффективный в сухом окислении CO гопкалитовый катализатор в присутствии паров воды подвергается быстрой дезактивации в течение 20 мин реакции [2]. Вследствие этого продолжаются активные поиски эффективных каталитических систем на основе доступных переходных металлов, которые могут служить выгодной альтернативой применяемым сейчас катализаторам на основе платиновых металлов. В этой работе мы синтезировали тройной оксид Ag_2CuMnO_4, который был охарактеризован физическими методами и изучен на предмет наличия каталитической активности во влажном окислении CO при комнатной температуре.

Для получения оксида Ag_2CuMnO_4 применена авторская методика приготовления на основе гидротермального синтеза [3]. Данные рентгеновской дифракции свидетельствуют о получении однофазного материала со структурой делафоссит (3R-Ag_2CuMnO_4) без окристаллизованных примесей. Метод фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) позволил установить, что на поверхности тройного оксида серебро представлено в форме Ag^+, медь – в форме Cu^{2+}, а марганец преимущественно – в состоянии Mn^{4+}. При этом количественный РФЭС анализ указывает на обогащение поверхности марганцем и обеднение по меди.

Установлено, что в реакции CO Ag_2CuMnO_4 начинает проявлять каталитическую активность при температуре около -20°C. При этом предварительный нагрев в смеси $CO+O_2$ или Ar позволяет увеличить удельную скорость окисления в 10 раз по сравнению с исходным образцом [4]. Обнаружено, что в присутствии паров воды тройной оксид способен стабильно осуществлять окисление CO в течение более 5 ч при 25°C. Это указывает на существенно более высокую стабильность данного материала по сравнению с традиционным гопкалитовым катализатором ($CuO+MnO_x$).

МШ-20

Для установления максимально возможной каталитической активности тройного оксида был проведен синтез образцов с варьированием условий его приготовления. Установлено, что увеличение температуры гидротермального синтеза приводит к уменьшению конверсии CO за счет падения удельной поверхности. Уменьшение pH исходного раствора способствует уменьшению размера итоговых частиц делафоссита и появлению аморфной фазы и кристаллитов CuO, что в совокупности положительно сказывается на каталитических свойствах получаемого материала в реакции окисления CO во влажных условиях. Так, понижение pH синтеза с 13 до 10 приводило к росту величины удельной скорости окисления CO при 25°C в ~10 раз. Образцы, полученные в нейтральной среде (pH<9), не содержали фазы делафоссита, и включали в себя высокодисперсные частицы CuO и аморфную компоненту. При этом во влажном окислении CO эти образцы характеризовались величиной удельной каталитической активности в ~10 раз ниже значений, характерных для делафоссит-содержащих образцов. Полученные данные надежно свидетельствуют о необходимости сохранения структуры делафоссита для реализации эффективного окисления CO.

Таким образом, тройной оксид Ag_2CuMnO_4 со структурой делафоссита является эффективным катализатором реакции влажного окисления CO при комнатной температуре и имеет большой потенциал для его широкого практического использования.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 23-73-10127.

Литература:

[1] M.L. Bleecker. // Handbook of Clinical Neurology. 2015. 131. 191–203.
[2] K. Wegner, R. Zippel, M. Medicus, E. Schade, J. Grothe, S. Kaskel // ChemCatChem. 2019. 11. 4593–4603.
[3] D.A. Svintsitskiy, N.A. Sokovikov, E.M. Slavinskaya, E.A. Fedorova, A.I. Boronin // ChemCatChem. 2022. 14. 1–8.
[4] N.A. Sokovikov, D.A. Svintsitskiy, S. V. Cherepanova, A.I. Boronin // Surfaces and Interfaces. 2024. 45. 103887.

МШ-21

Влияние соотношения серебра и меди на активность Ag-Cu/CeO_2-ZrO_2-SnO_2 катализаторов для окисления CO и сажи

Муртазалиева А.М., Черных М.В., Грабченко М.В., Мамонтов Г.В., Салаев М.А.
Томский государственный университет, Томск, Россия
murtazalieva.anka@yandex.ru

Автомобильные выбросы, в особенности в городских условиях с интенсивным движением и развитой транспортной сетью, являются одними из основных источников загрязнения воздуха взвешенными частицами сажи и монооксидом углерода, которые вызывают краткосрочные и отдаленные последствия для экосистемы и здоровья человека. При попадании в окружающую среду данные загрязнители реагируют с атмосферными газами и влагой в присутствии солнечного света с образованием более токсичных соединений, которые, в свою очередь, являются основной причиной образования смога, выпадения кислотных дождей и разрушения озонового слоя. На данный момент активно исследуются катализаторы на основе серебра, которые, несмотря на высокую каталитическую активность, часто дезактивируются из-за спекания частиц [1-3]. Введение второго активного компонента – например, меди – позволит улучшить термическую стабильность, каталитическую активность, а также снизить долю дорогого драгоценного металла в составе катализатора.

Таким образом, целью данной работы стал синтез и исследование «зеленых» CeO_2-ZrO_2-SnO_2 оксидных систем и Ag-Cu катализаторов (общее содержание Ag и Cu не более 2 масс. %) на их основе в процессах окисления CO и сажи.

Серия CeO_2-ZrO_2-SnO_2 оксидных систем была синтезирована цитратным золь-гель методом при варьировании мольных соотношений компонентов. Катализаторы были синтезированы на носителях, показавших наиболее высокую собственную активность, методом пропитки по влагоемкости путем последовательного нанесения меди и серебра, а также сушке и прокаливании при 300^0C после каждого этапа.

Приготовленные образцы были исследованы комплексом физико-химических методов, включая низкотемпературную адсорбцию азота, рентгенофлуоресцентный анализ, рентгенофазовый анализ, КР спектроскопию, просвечивающую электронную микроскопию и рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию. Для изучения особенностей восстановления активных компонентов использовали метод температурно-программированного восстановления водородом (ТПВ-H_2). Каталитическая активность исследована в процессах окисления CO и сажи.

Данные РФА, ПЭМ и КР спектроскопии показывают, что в тройных оксидных системах на поверхности локализованы крупные частицы SnO_2, находящиеся в тесном контакте с твердыми растворами $Ce_{1-y}Zr_yO_2$ и $Ce_{1-x}Sn_xO_2$, а также $Sn_{1-x}Zr_xO_2$ [4]. Образующиеся множественные границы раздела становятся активными центрами реакции окисления CO и горения сажи. На рисунке 1 представлены диаграммы

зависимости каталитических свойств от состава для оксидных носителей в системе CeO_2-ZrO_2-SnO_2.

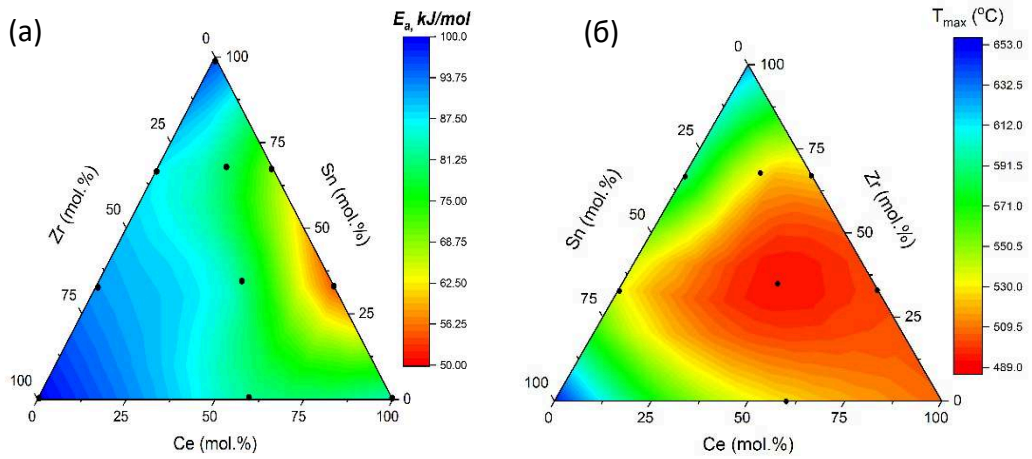


Рис. 1. Диаграммы зависимости каталитических свойств CeO_2-ZrO_2-SnO_2 оксидных систем от состава: энергия активации в окислении CO (а) и максимальная температура горения сажи (б)

В докладе будут рассмотрены текстурные и структурные характеристики биметаллических Ag-Cu катализаторов, роль соотношений активных компонентов, обсуждены ключевые закономерности, определяющие каталитические свойства нанесенных катализаторов в реакциях окисления CO и сажи. Показано, что состав и структура катализаторов оказывают значительное влияние на их активность в реакциях окисления CO и сажи. Активность также обусловлена присутствием различных межфазных границ между компонентами катализатора, в том числе образованием твердых растворов в структуре носителя, а также наличием кислородных вакансий.

Благодарности: Работа была поддержана грантом РНФ № 23-73-00109, https://rscf.ru/project/23-73-00109/.

Литература:

[1] Y. Gao, A. Duan, S. Liu, X. Wu, W. Liu, M. Li, S. Chen, X. Wang, D. Weng. Study of $Ag/Ce_xNd_{1-x}O_2$ nanocubes as soot oxidation catalysts for Gasoline Particulate Filters: Balancing catalyst activity and stability by Nd doping. Applied Catalysis B, Environmental. 2017, 203, 116-126.
[2] Z. Zhao, J. Ma, M. Li, W. Liu, X. Wu, S. Liu. Model Ag/CeO_2 catalysts for soot combustion: Roles of silver species and catalyst stability. Chemical Engineering Journal. 2022, 430.
[3] H. Wang, S. Luo, X. Li, W. Liu, X. Wu, D. Weng, S. Liu. Thermally stable Ag/Al_2O_3 confined catalysts with high diffusion-induced oxidation activity. Catalysis Today. 2019, 332, 189-194.
[4] M.V. Grabchenko, N.N. Mikheeva, N.V. Dorofeeva, A.M. Murtazalieva, M.V. Chernykh, T.A. Bugrova, A.S. Savel'eva, A.A. Salaeva, O.V. Vodyankina, G.V. Mamontov, M.A. Salaev. Synergistic effect as a function of preparation method in CeO_2-ZrO_2-SnO_2 catalysts for CO oxidation and soot combustion. Journal of environmental chemical engineering. 2024, Under review.

МШ-22

Ru-содержащие катализаторы на основе микро-мезопористых композитных материалов типа MFI для гидродеоксигенации компонентов бионефти

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

Растущий спрос на продукты нефтехимии, сопровождающийся истощением традиционных источников углеводородов, привел к необходимости использования возобновляемого углеродсодержащего сырья. Наиболее перспективным представляется пиролиз лигноцеллюлозной биомассы, являющейся крупнейшим источником ароматических соединений на планете [1]. Основным продуктом пиролиза лигноцеллюлозной биомассы является бионефть, в состав которой входят сирингол, гваякол, катехол, п-крезол, фенол и их производные. Использование селективных катализаторов в процессе гидродеоксигенации (ГДО) бионефти позволяет получать ценные субстраты нефтехимии и компоненты моторных топлив.

Наиболее эффективными каталитическими системами ГДО лигноцеллюлозной бионефти являются нанесенные цеолит-содержащие катализаторы на основе благородных металлов. Высокая концентрация кислотных центров на поверхности цеолита создает благоприятные условия для протекания гидрогенолиза связей $C_{аром}$-O в молекулах фенольных соединений. Однако микропористая структура цеолитов ограничивает диффузию крупных молекул субстрата к активным центрам и может привести к ускоренному закоксовыванию катализатора [2]. Одним из вариантов решения является использование в качестве носителя микро-мезопористых материалов, в которых мезопоры выполняют функцию транспортных каналов.

В данной работе были получены микро-мезопористые композитные материалы на основе цеолита типа MFI, синтезированные темплатным и и бестемплатным способами. В качестве дополнительного источника Al и Si были использованы алюмосиликатные нанотрубки галлуазита. Синтезированные микро-мезопористые композитные материалы были использованы в качестве носителей Ru-содержащих катализаторов ГДО компонентов лигноцеллюлозной бионефти. Катализаторы на основе цеолита типа MFI, синтезированного темплатным и бестемплатным методами, обозначили как Ru/MFI(т):ГНТ и Ru/MFI(бт):ГНТ соответственно. Изучена активность синтезированных катализаторов в ГДО модельного соединения бионефти – гваякола. Исследование активности проводили в интервале температур 120-180 °C в реакторах периодического действия при давлении H_2 = 3,0 МПа и мольном соотношении субстрат/металл = 200.

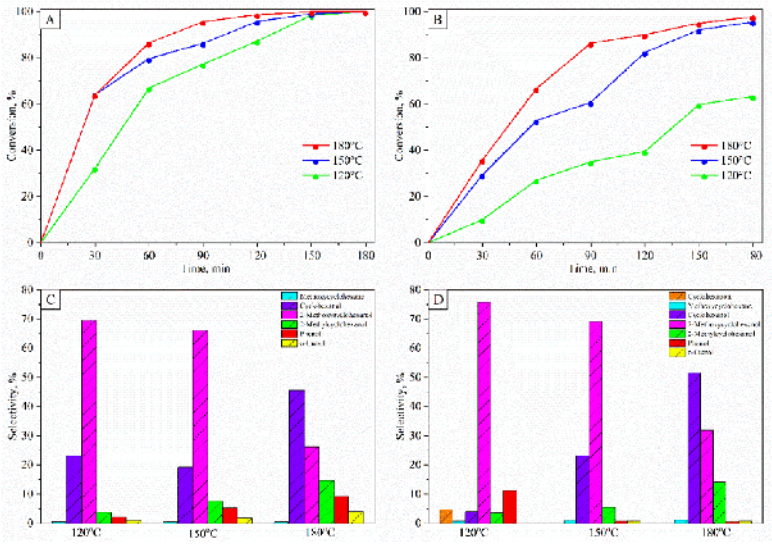


Рис. 1. Кинетика/распределение продуктов ГДО гваякола в присутствии катализаторов Ru/MFI(m):ГНТ (A,C) и Ru/MFI(бт):ГНТ (B,D). Условия реакции: мольное соотношение гваякол/Ru=200, давление 3 МПа, растворитель – вода.

В случае образца Ru/MFI(т):ГНТ наблюдалась количественная конверсия гваякола в течение 3 часов во всем диапазоне температур. Основным продуктом ГДО при 120 °C был 2-метоксициклогексанол, что указывает на преимущественное протекание процесса по маршруту гидрирования ароматического кольца с сохранением полярных групп. При повышении температуры до 180 °C направление протекания ГДО смещалось в сторону деметоксилирования с последующим гидрированием ароматического кольца, что подтверждается образованием значительных количеств фенола (селективность – 9%) и циклогексанола (селективность – 46%). Кроме того, при повышенных температурах активнее протекала побочная реакция трансалкилирования, сопровождающаяся образованием о-крезола и 2-метилциклогексанола.

Образец Ru/MFI(бт):ГНТ проявил меньшую активность в области низких температур, однако, при 180 °C конверсия приблизилась к количественной, составив 98%. Как и в случае катализатора Ru/MFI(т):ГНТ с повышением температуры активнее протекал гидрогенолиз связей $C_{аром}$-O, при этом наблюдалась максимальная селективность по циклогексанолу (51%). Ввиду сравнительно невысокой кислотности образца Ru/MFI(бт):ГНТ селективность по продуктам трансалкилирования была ниже чем при использовании каталитической системы Ru/MFI(т):ГНТ.

Благодарности: Работа выполнена при Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания № FSZE-2023-0005.

Литература:

[1] Manyà J.J., Advanced Carbon Materials from Biomass: An overview. – 2019. – 164 C.
[2] I.L. Simakova et al. Catalysis for Sustainable Energy. – 2019. – Т. 6. – №. 1. – С. 38-50.

МШ-23

Использование отработанных силикагелей в технологии ванадиевых катализаторов окисления диоксида серы

Копылова О.И., Постнов А.Ю., Лаврищева С.А., Вагнер А.Э.
Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)кафедра общей химической технологии и катализа, Санкт-Петербург, Россия
Postnov_AT@technolog.edu.ru

При высоких мощностях современного химического производства неуклонно растет количество складируемых неутилизируемых отходов, к которым относятся многие сорбенты, в том числе силикагели различных марок [1], применяемые в промышленности для осушения и очистки газов, масел и нефтешламов, в аналитических лабораториях для хроматографии и в прочих целях. Альтернативным решением проблемы утилизации отходов может быть их вторичное использование.

Силикагель является традиционным носителем сернокислотных ванадиевых катализаторов типа СВС и ИК, благодаря чему они отличаются развитой удельной поверхностью и высокой активностью, однако имеют сложную технологию приготовления. В нашей работе предложено использование наиболее простого метода механического смешения для получения катализаторов состава, мас. %: SiO_2 – 70, V_2O_5 – 8, K_2O – 12, SO_3 – 10 на основе отработанных силикагелей нескольких типов – гранулированного марки КСКГ, применяемого при относительной влажности среды более 80 % и порошкообразного марки 60 (0,040-0,063 мм) для колоночной хроматографии (230-400 mesh ASTM), Merck (имп). КСКГ предварительно термообрабатывали (t = 120 °C) и измельчали в течение 5-45 мин в планетарной мельнице, смешивали с V_2O_5, K_2HSO_4 и пластификатором, увлажняли и формовали шихту в виде цилиндров d = 4 мм, высушивали при 120 °C и прокаливали при 550 °C 4 ч.

Изучено влияние дисперсности силикагеля на характеристики катализаторов (рисунок 1). Средний размер частиц определяли с использованием лазерного дифракционного анализатора SHIMADZU SALD-2300.

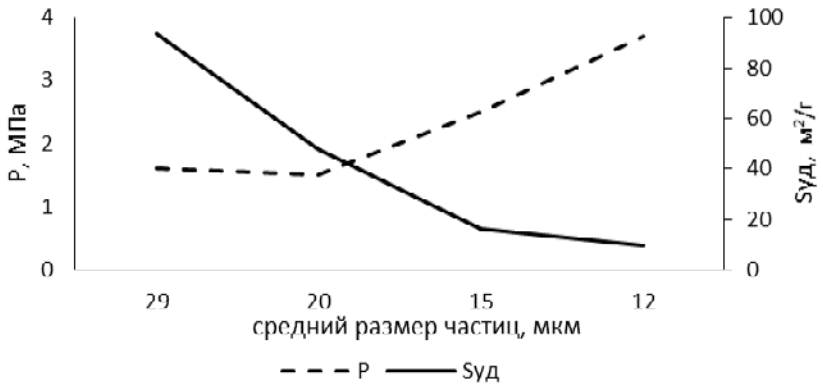


Рис.1. Зависимость прочности и удельной поверхности катализаторов от среднего размера частиц носителя

Активность образцов оценивали по степени превращения SO_2 (X) на кинетической установке проточного типа при атмосферном давлении и объемной скорости газовоздушной смеси 4000 $ч^{-1}$ с содержанием SO_2 10 об. %. Установлено, что с уменьшением размера частиц растет прочность, однако снижается удельная поверхность катализаторов, вследствие интенсификации процесса спекания под воздействием расплава активного компонента на стадии прокаливания, что приводит и к снижению X при 420 ℃ от 45 до 35 % и при 485 ℃ от 72 до 65 %.

Вторым этапом исследований было изучение физико-химических свойств отработанного силикагеля для колоночной хроматографии. По данным метода рентгенофлуоресцентной электронной спектрометрии (SHIMADZU EDX-8000) в его составе обнаружены элементы: Si, C и следы Ca, Ti, Fe, Zr, S, не являющиеся каталитическими ядами для ванадиевых контактных масс. ИК-спектры (SHIMADZU IRTracer-100) показали наличие алканов, спиртов, фенолов. Таким образом, было принято решение о возможности его использования без регенерации, поскольку углеводородные соединения по данным ДТА (SHIMADZU «DTG-60») полностью окисляются (суммарная потеря массы 4,7 %) при температуре прокаливания катализатора и, следовательно, могут выступать в роли порообразующей добавки. Так как средний размер частиц порошкообразного силикагеля 40-70 мкм (~ 45 %), требуется более тонкий помол до 15-20 мкм.

Полученный на его основе катализатор характеризуется пониженной прочностью (менее 1 МПа), поэтому возникает необходимость введения текстурных модификаторов, например, микрокремнезема (МК) [2]. Прочность образца на комбинированном носителе силикагель-МК в массовом соотношении 7:3 увеличилась почти в 3 раза, при этом удельная поверхность составила 35 $м^2/г$. Таким образом, использование отработанных силикагелей является перспективным направлением, но требует их детального изучения и оптимизации состава катализаторов на их основе.

Благодарности: Работа выполнена в рамках гранта РНФ (№21-79-30029) «Разработка комплекса технологий переработки отходов 3-5 кл. опасности с получением полезных продуктов».

Литература:

[1] Комплексный подход к проблеме обезвреживания отхода нефтехимической и нефтегазовой отрасли – силикагеля / И.В. Ковалевская, Т.Р. Сафиуллина, Л.А. Зенитова [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. - 2012. С. - 122-124.

[2] Постнов, А.Ю. Перспективы применения силикатных отходов в технологии ванадиевых катализаторов / А.Ю. Постнов, С.А. Лаврищева, О.И. Копылова, Ю.В. Александровна // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2022. № 63(89). – С. 3-8.

МШ-24

Me-модифицированные оксиды как активные компоненты добавок для снижения содержания оксидов азота в газах регенерации катализатора крекинга

Кузюбердина Е.О., Бобкова Т.В., Потапенко О.В., Дмитриев К.И.
Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Омск, Россия
kbzlena@ihcp.ru

В современной технологии переработки нефти каталитический крекинг является ключевым процессом. На установках крекинга производят качественный высокооктановый бензин, дизельное топливо и легкие газы (C_3 - C_4 олефины), являющиеся ценным сырьем в нефтехимии. В качестве сырья для крекинга используют вакуумный газойль широкого фракционного состава, характеризующийся высоким содержанием азотсодержащих соединений, которые в процессе крекинга сорбируются на катализаторе и переходят в коксовые отложения. При регенерации катализатора крекинга образуется большое количество токсичных оксидов азота (NO, NO_2 – NO_x), которые наносят значительный вред здоровью человека и экологии планеты [1].

Для удаления оксидов азота в газах регенерации катализатора крекинга в промышленности реализуется два подхода: некаталитический и каталитический. Некаталитические методы включают стадию предварительной гидроочистки сырья крекинга или очистку дымовых газов после стадии регенерации за пределами регенератора. Более экономически выгодным является каталитический метод, который подразумевает использование специальных добавок, вводимых вместе с закоксованным катализатором крекинга в регенератор [2].

Модифицирование предшественников смешанных оксидов – гидротальцитов – переходными металлами (Cu, Ce, Co, V, Mn, Cr и Fe), позволяет получить катализаторы и добавки к ним с регулируемыми окислительно – восстановительными и кислотно-основными свойствами и высокой удельной поверхностью.

В работе были исследованы два типа добавок для снижения содержания оксидов азота: добавки на основе Me/Al_2O_3 и добавки на основе Me, Mg, Al - смешанных оксидов, полученные методом соосаждения. Проведено варьирование природы металла-модификатора (Cu, Ce, Co и Fe) и его содержания. Каталитическая активность исследуемых добавок была изучена в процессе регенерации отработанного катализатора крекинга негидроочищенного вакуумного газойля в среде воздуха при 700 °C и непрерывном контроле концентрации отходящих газов регенерации.

Эффективность добавок на основе смешанных оксидов в 2 - 4 раза выше, чем для добавок на основе Me/Al_2O_3 (рис 1). Наибольшая эффективность в уменьшении концентрации оксидов азота наблюдается для добавки Fe,Mg,Al и составляет почти 40 %. В ряду добавок на основе Me/Al_2O_3 самой активной была система Cu/Al_2O_3, для нее эффективность составила 12%.

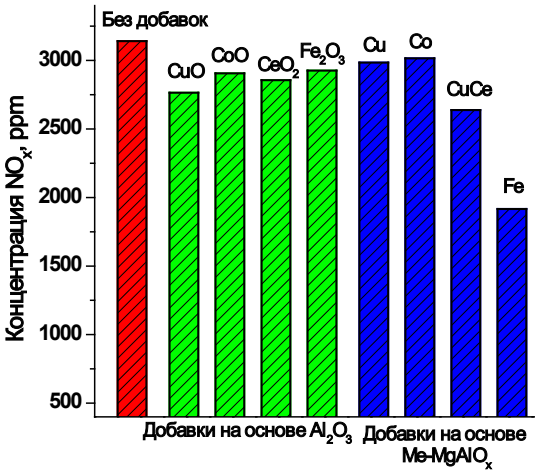
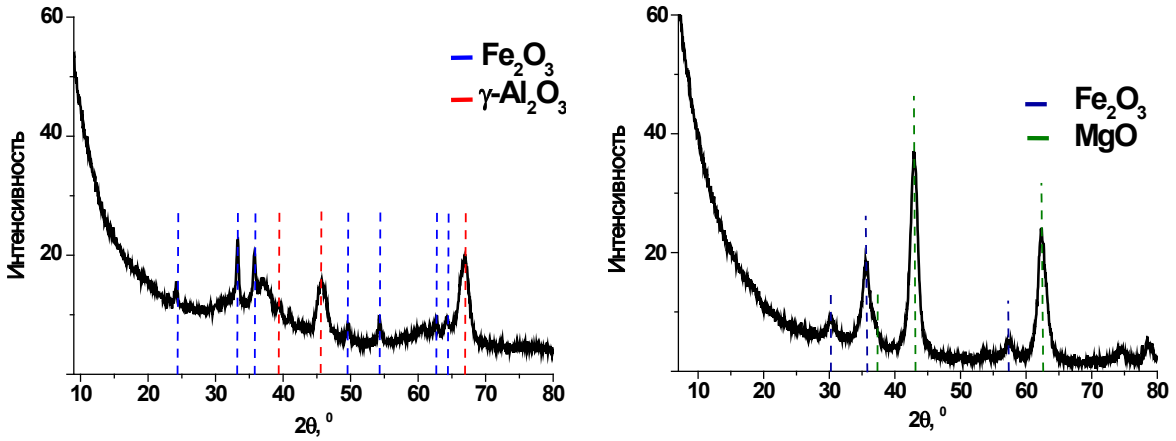


Рис. 1. Каталитическая эффективность добавок на основе Me/Al_2O_3 и Me,Mg,Al-смешанных оксидов

На примере добавок, содержащих оксид железа, показано, что более выраженная эффективность в удалении оксидов азота может быть связана с кристалличностью и дисперсностью фазы активного оксида в добавках, полученных разными методами. Так, для добавки Fe,Mg,Al, полученной методом соосаждения, наблюдается фаза Fe_2O_3 с высокой кристалличностью, в отличие от добавки Fe_2O_3/Al_2O_3, где фаза Fe_2O_3 слабо окристаллизована (рис. 2).



(а) Fe_2O_3/Al_2O_3 *(б) Fe,Mg,Al*

Рис. 2. Фазовый состав добавок: Fe_2O_3/Al_2O_3 (а) и Fe,Mg,Al (б)

Благодарности: Сотрудникам ЦНХТ ИК СО РАН: Ковезе В.А., Ананьевой М.О., Юртаевой А.С., Савельевой Г.Г., Муромцеву И.В. и Огурцовой Д.Н. Исследования проведены с использованием оборудования ЦКП «Национальный центр исследования катализаторов» Института катализа СО РАН. 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] Oloruntoba A., Zhang Y., Hsu C.S. State-of-the-art review of fluid catalytic cracking (FCC) catalyst regeneration intensification technologies // Energies. 2022. Т. 15. № 6. С. 2061.
[2] Liu Z., Ihl Woo S. Recent advances in catalytic DeNOx science and technology // Catalysis Reviews. 2006. Т. 48. № 1. С. 43–89.

МШ-25

Влияние pH электролита и параметров электрохимического допирования нанотрубок TiO_2 на их фотоактивность в процессе разложения воды

Зосько Н.А.[1], Кенова Т.А.[1], Александровский А.С.[2,3], Таран О.П.[1,3]
1 – Институт химии и химической технологи СО РАН, Красноярск, Россия
2 – Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, Россия
3 – Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия
rtkm.1@mail.ru

Производство водорода непосредственно из воды и солнечного света с помощью фотоэлектрокатализа открывает большие перспективы для расширения масштабов производства экологически чистой энергии. Разработка фотокатализатора для этих целей является приоритетной задачей. Диоксид титана, отвечающий большинству требований, предъявляемых к фотокатализаторам, имеет ряд существенных недостатков: высокая скорость рекомбинации носителей заряда и низкое поглощение в области видимого света. В связи с чем, эффективность преобразования солнечной энергии для современных фотокатализаторов на основе TiO_2 остается слишком низкой, чтобы соответствовать коммерческим требованиям.

Для улучшения абсорбционной способности и электронной проводимости TiO_2 используют процессы частичного восстановления, такие как высокотемпературное гидрирование и электрохимическое восстановление при потенциалах выделения водорода [1]. При этом, образующиеся в кристаллической решётке оксида дефекты (Ti^{3+}/кислородные вакансии) приводят к появлению дополнительных состояний в запрещенной зоне, ниже края зоны проводимости [2].

Обычно процедура гидрирования проводится в атмосфере водорода, при этом для получения заметного эффекта требуется либо высокая температура [3], либо большая длительность процесса [4]. На фоне этого, не требующее особых затрат электрохимическое восстановление (допирование), становится более привлекательным способом повышения активности фотоанодов TiO_2. В нашей работе проведено исследование гидрирования наноструктурированных пористых плёнок диоксида титана для интенсификации процесса фотоэлектрохимического разложения воды.

В работе приводятся результаты сравнения активности наноструктурированных анодных пленок TiO_2, восстановленных методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) и в потенциостатическом режиме. Электрохимическое допирование образцов проводили методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) при различных параметрах циклирования в области потенциалов от −1.5В до 2В (х.с.э. с учётом pH электролита) в растворах 1М КОН, 0,5М Na_2SO_4, и 0,5М H_2SO_4.

Установлено, что существует зависимость при циклировании потенциала от pH электролита. При циклировании в 0,5М сульфате натрия плотность токов фотоотклика в среднем выше таковых в 1,2 раза при циклировании в 1М КОН и в 1,6 раза для 0,5М

H_2SO_4. Так, например, при облучении светом с длиной волны 400нм плотности фототоков составили 1,75, 1,13 и 1,42 мА·см$^{-2}$ для ЦВА в 0,5М Na_2SO_4, 0,5М H_2SO_4 и 1М KOH, соответственно, а при облучении светом с длиной волны 500нм 0,016 0,013 0,01 мА·см$^{-2}$, соответственно. Однозначного влияния количества циклов развертки потенциала на увеличение фотоактивности допированных образцов, по сравнению с исходными нанотрубками, установлено не было. Фотоактивность электродов существенно возрастает после первого цикла развертки потенциала и далее практически не зависит от количества циклов. Однако, увеличение количества циклов приводит к повышению стабильности фотоанода при непрерывном длительном облучении. Так, при облучении светом с длиной волны 400нм в течение 3х часов образец, допированный за 1 цикл ЦВА в 0,5М Na_2SO_4, снизил свою фотоактивность на 5 %, тогда как фотоактивность образца, допированного в течение 60 циклов, оставалась неизменной.

Методом электрохимической импеданс спектроскопии показана динамика изменения плотности носителей зарядов и сопротивления переносу заряда в зависимости от pH электролита и параметров электрохимического допирования. При помощи метода электронного парамагнитного резонанса исследована природа и стабильность поверхностных и объёмных спин-активных дефектов в исходном и допированных образцах. Установлено, что процесс допирования приводит к перераспределению дефектных состояний в объёме и на поверхности фотокатализатора. Для получения данных по рекомбинации электронно-дырочных пар был использован метод время-разрешённой фотолюминесцентной спектроскопии.

Литература:

[1] Yang Y., Liao J., Li Y., Cao X., Li N., Wang C., Lin S.// *RSC Advances*, 2016, vol. 6, № 52. p. 46871-46878.
[2] K. Onda, B. Li, J. Zhao, K.D. Jordan, J. Yang, H. Petek// Science. vol. 308. 2005. p. 1154–1158;
[3] Lu XH, Wang GM, Zhai T, Yu MH, Gan JY, Tong YX, Li Y. // Nano Lett. vol. 12. 2012. p. 1690–1696.
[4] Chen XB, Liu L, Yu PY, Mao SS // Science. vol. 331. 2011. p. 746–750.

МШ-26

Фотоактивные самоочищающиеся материалы для деструкции загрязнителей под действием видимого света

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

1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

2 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

3 – Институт химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН, Новосибирск, Россия

smi@catalysis.ru

Во время прошедшей пандемии коронавирусной инфекции обострилась потребность в создании материалов, способных очищать собственную поверхность от химических и биологических загрязнителей. Одним из перспективных путей получения таких самоочищающихся материалов является модифицирование их поверхности фотокатализаторами, например диоксидом титана. Это позволяет под действием света полностью окислять химические вещества и разрушать биологические объекты [1].

Однако, такие материалы поглощают свет только в области УФ-А диапазона, доля которого в солнечном свете не превышает 5%. Для увеличения эффективности использования света необходима разработка самоочищающихся материалов, поглощающих видимый свет. Кроме того, из-за увеличения разнообразия материалов и низкой термической стабильности многих из них требуется разработка простого низкотемпературного метода получения самоочищающихся покрытий на поверхности материалов различного состава. Перспективным подходом к решению этих задач является закрепление частиц фотокатализатора, активного под действием видимого света, с помощью неорганического связующего, что позволит существенно повысить адгезию катализатора к поверхности, сохранив функциональные свойства материала, и придать самоочищающиеся свойства.

Для синтеза фотоактивных материалов использовали хлопкополиэфирную ткань и азот-допированный диоксид титана, который поглощает свет вплоть до 540 нм и способен окислять химические вещества под действием синего света [2]. В качестве связующего вещества использовали тетраизопропоксид титана [3] и силикатное связующее на основе олигоэтоксисилоксанов [4]. Для каждого связующего вещества была разработана и оптимизирована методика синтеза, которая включала в себя подготовку пропиточного раствора, нанесение покрытия путем пропитки, сушку и отмывку в воде. Полученные материалы поглощали свет вплоть до 470 нм, имели тонкопленочное покрытие из связующего с зафиксированными частицами диоксида титана анатазной модификации.

Исследование фотокаталитической активности полученных образцов, которую определяли как скорость образования CO_2 в реакции окисления паров ацетона под

действием видимого света и УФ-излучения, подтвердило способность синтезированных образцов окислять химические вещества. При этом активность материалов с тетраизопропоксидом титана совпадала с активностью образцов, синтезированных без добавления связующего. Для образцов с силикатным связующим наблюдалась куполообразная зависимость активности от его содержания: при низких содержаниях катализатор не фиксировался на поверхности, а при больших – наблюдалось увеличение числа частиц TiO_2-N, находящихся внутри образовавшегося покрытия и не участвующих в процессах окисления, что подтверждалось данными РФЭС и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Стоит отметить, что формирование такого слоя связующего позволило также получить фотоактивные покрытия на поверхности стекла, пластика и металла.

Исследование способности материалов разрушать биологические объекты проводили на примере ДНК длиной 71–454 п.н. Материалы, синтезированные с использованием обоих видов связующего, снижали количество молекул на своей поверхности. При различии активности материалов в два раза эффективность удаления нуклеиновых кислот изменилась на несколько порядков. Вероятно, сформированное силикатное покрытие препятствовало контакту больших молекул с частицами катализатора, чего не происходило в случае небольшой молекулы ацетона. Это еще раз подчеркивает необходимость оптимизации синтеза для конкретных типов материалов с учетом их функциональных свойств.

Исследование противовирусных свойств материалов с тетраизопропоксидом титана проводили на примере бактериофага PA136. Количество жизнеспособного вируса определяли методом титрования в двухслойном агаре. При освещении поверхности модифицированных материалов происходила полная инактивация вируса. С помощью метода полимеразной цепной реакции было показано, что одновременно со снижением инфекционности вирионов происходило значительное снижение количества ДНК бактериофага, что подтверждает разрушение всех структур вируса.

Полученные результаты показывают перспективность применения данных материалов для перманентной очистки поверхности от различных химических веществ, макромолекул и биологических объектов под действием видимого света.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0036) и в рамках государственного задания Новосибирского государственного университетаFSUS-2025-0014.

Литература:

[1] Solovyeva M. et al. // Chemical Engineering Journal. 2020. Vol. 388. P. 124167.
[2] Kovalevskiy N. et al. // Nanomaterials. 2022. Vol. 12, № 3. P. 359.
[3] Selishchev D. et al. // Catalysts. 2022. Vol. 12, № 11.
[4] Патент РФ №2793180. 2023.

МШ-27

Синтез и исследование сплавных никелевых катализаторов в разложении углеводородов C_1-C_4 с получением углеродных наноматериалов

Афонникова С.Д.[1], Веселов Г.Б.[1], Бауман Ю.И.[1], Шубин Ю.В.[2], Ведягин А.А.[1], Мишаков И.В.[1]

1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

2 – Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск, Россия

afonnikova@catalysis.ru

Развитие подходов к утилизации углеводородов, входящих в состав попутного нефтяного газа, остаётся актуальной задачей. Один из вариантов переработки основан на методе каталитического пиролиза (КП), который заключается в каталитическом разложении углеводородов с получением углеродных наноматериалов (УНМ) и водорода [1]. Наиболее эффективным и дешёвым катализатором считается бикомпонентная система Ni-Cu [2]. УНМ, получаемые в результате пиролиза, имеют высокий потенциал практического применения в различных областях науки и техники. УНМ могут выступать в качестве носителя для катализаторов, модификаторов в составе полимерных материалов и смазок и т.д. [3]. Водород, в свою очередь, относится к перспективному источнику альтернативной энергии.

Известно, что массивные сплавы на основе металлов подгруппы железа могут быть успешно использованы в качестве катализатора процесса КП. Под действием углеродной эрозии (УЭ) происходит спонтанная дезинтеграция сплава с образованием активных частиц, ответственных за рост углеродного продукта в форме нановолокон (УНВ) [4]. В докладе будет подробно описан данный процесс на примере Ni-Cu сплава, полученного методом механохимического сплавления (МХС). Будут обозначены ключевые параметры синтеза (диаметр мелющих тел, время сплавления, концентрация меди), влияющие на каталитическую активность получаемых сплавов в реакции разложения лёгких углеводородов C_1-C_4. Впервые будут продемонстрированы результаты по разложению метана на массивном Ni-Cu сплаве (рис. 1).

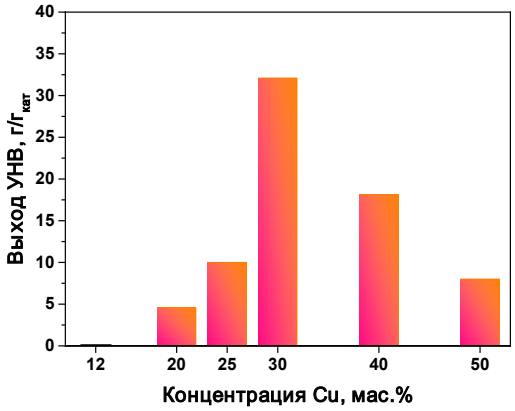


Рис. 1. Зависимость выхода УНВ от концентрации Cu в составе сплава Ni-Cu, полученного методом МХС. Условия реакции: CH_4/H_2, 60 мин, T = 650°C.

С помощью методов электронной микроскопии, ЭДА картирования и РФА были изучены начальные этапы процесса УЭ (рис. 2). Отдельное внимание уделено морфологии, структуре и текстурным свойствам полученных УНВ. Стоит отметить, что при использовании массивного сплава Ni-Cu удаётся получать УНВ с экстремально низкой насыпной плотностью (от 25 до 60 г/л). Данная особенность облегчает использование углеродного материала во многих практических приложениях.

В заключительной части доклада будут представлены результаты экспериментов по масштабированию процесса КП на опытной установке. Укрупнённая партия УНВ была испытана в качестве модифицирующей добавки в полимерные матрицы (политетрафторэтилен, трубный полиэтилен [5]), моторное масло [6], а также как носитель катализатора для процесса дегидрирования метилциклогексана [7]. Результаты проведённых испытаний будут подробно обсуждены в докладе.

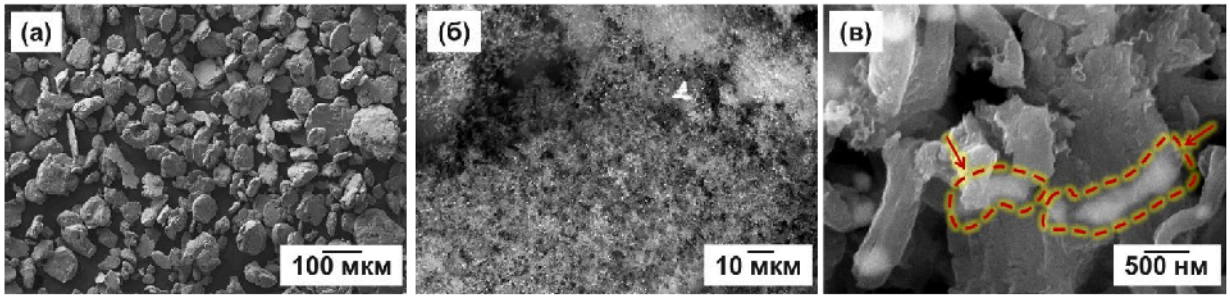


Рис. 2. Данные СЭМ исходного Ni-Cu образца (а) и частиц, сформированных в результате короткого времени взаимодействия сплава с реакционной смесью (1 мин, C_2H_4/H_2/Ar, 550°C) (б, в). На рис. 2в пунктиром обозначены частицы, которые находятся в процессе дезинтеграции.

Благодарности: Авторы выражают благодарность Серковой А.Н., Волочаеву М.Н. и Тренихину М.В. за помощь в проведении исследований методами СЭМ и ПЭМ. Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ для Института катализа СО РАН (проект № FWUR-2024-0034).

Литература:

[1] Li Q., et al. // Carbon. 2004. V.42. P. 829-835.
[2] Karimi Sh., et al. // Int. J. Hydrog. Energy. 2021. V.46. P. 20435-20480.
[3] Rashid, S. A., Othman, R. N. I. R., & Hussein, M. Z. (Eds.). Synthesis, technology and applications of carbon nanomaterials. 2018. Elsevier.
[4] Afonnikova S.D., et al. // Journal of Composites Science. 2023. V.7. P. 238.
[5] Petukhova E.S., et al. // Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. 2024. V.699. P. 134682.
[6] Afonnikova S.D., et al. // Diam Relat Mater. 2024. V.146. P. 111207.
[7] Веселов Г.Б., Шивцов Д.М., Афонникова С.Д., Мишаков И.В., Ведягин А.А. // Кинетика и катализ. 2023. Т. 64. №6. С. 857-860.

МШ-28

Исследование каталитической активности Co-Al_2O_3/SiO_2 катализаторов синтеза Фишера-Тропша в реакторах, изготовленных методом 3D печати

Яковенко Р.Е., Боженко Е.А., Волик А.В., Зубков И.Н.
Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ), Новочеркасск, Россия
bogenkoekaterina@mail.ru

Синтез Фишера-Тропша – каталитический процесс преобразования синтез-газа (смесь монооксида углерода и водорода) в ценные синтетические продукты, такие как бензиновое, дизельное и реактивное топливо, синтетические парафины, церезины, изопарафиновые масла и др. Синтез Фишера-Тропша является высокоэкзотермическим процессом, поэтому одна из важнейших технических проблем при его промышленной реализации - эффективный отвод тепла из реакционной зоны. В настоящее время для интенсификации процесса теплообмена используют микроканальные реакторы (МКР), которые за счет большой поверхности теплообмена позволяют проводить процесс при больших нагрузках по газу [1, 2]. Процесс изготовления микроканальных реакторов классическими методами технологически сложен, оптимальным вариантом, набирающим в настоящее время популярность, является изготовление МКР с помощью аддитивных технологий.

Разработанная нами модель микроканального реактора была изготовлена методом трехмерной печати совместно с ЗАО «БИОГРАД», г. Санкт-Петербург. Реактор был напечатан по технологии SLM-печати из металлического стального порошка марки 316L фракции 20-45 мкм. Реактор, представляющий собой трубчатый аппарат с пятью микроканалами под загрузку катализатора и контуром охлаждения, после успешных испытаний на герметичность был допущен к испытаниям в синтезе Фишера-Тропша.

В каналы реактора был загружен Co-Al_2O_3/SiO_2 катализатор фракции 0,315-0,16 мм., предварительно восстановленный в токе водорода при следующих параметрах ОСГ=1000 $ч^{-1}$, t=400° С, p=0,1 МПа в течение 70 минут. Каталитические испытания проводили на модернизированной установке получения синтетических углеводородов в проточном режиме при давлении 2,0 МПа, температуре 250°С и значениях ОСГ равных 4700 $ч^{-1}$, 10000 $ч^{-1}$, 15000 $ч^{-1}$ – опыты 1, 2 и 3 соответственно. Объём загрузки катализатора составляет 1,6 $см^3$, результаты испытаний приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты испытаний МКР в синтезе Фишера-Тропша

Опыт	ОСГ, $ч^{-1}$	Степень превращения CO, %	Селективность, %				Производительность по C_{5+}, $г/м^3_{кат}*ч$
			CH_4	C_2-C_4	C_{5+}	CO_2	
1	4700	56,0	17,9	8,5	72,6	1,0	398,7
2	10000	22,2	21,3	13,6	64,3	0,7	299,9
3	15000	13,5	21,7	14,3	62,4	1,6	263,7

Из приведенных данных видно, что наибольшая степень превращения, селективность и производительность по углеводородам ряда C_{5+} наблюдается при 4700 $ч^{-1}$, 2,0 МПа, 250°С. Однако, при ОСГ 10000 $ч^{-1}$ наблюдается снижение селективности по CO_2 и увеличение селективности по C_2-C_4 по сравнению с опытом 1. Также можно отметить увеличение метанообразования с увеличением значений ОСГ. Данные по составу продуктов, полученных при испытании катализатора Co-Al_2O_3/SiO_2 обобщены в таблице 2. Из данных таблицы видно, что с увеличением ОСГ происходит уменьшение общего содержания углеводородов ряда C_5-C_{10} и углеводородов ряда C_{11}-C_{18}, уменьшение содержания олефинов, при этом увеличивается содержание длинноцепочечных углеводородов нормального и изостроения.

Таблица 2 – Состав продуктов синтеза углеводородов

Опыт	Группа	Содержание, % масс.			Сумма		о/п	изо/н
		C_5-C_{10}	C_{11}-C_{18}	C_{19+}				
1	н-алканы	47,4	28,7	1,2	77,4	88,3	0,2	0,2
	изо-алканы	3,1	2,8	0,0	5,9			
	алкены	7,6	1,3	0,0	8,9	16,7		
	разв-алкены	5,6	2,2	0,0	7,8			
	Сумма	**63,8**	**35,0**	**1,2**	**100**			
2	н-алканы	3,7	18,9	66,7	89,2	95,4	0,0	0,1
	изо-алканы	0,1	1,3	4,8	6,2			
	алкены	1,0	1,9	0,1	3,0	4,6		
	разв-алкены	0,4	1,1	0,1	1,6			
	Сумма	**5,2**	**23,2**	**71,7**	**100**			
3	н-алканы	2,8	7,4	80,6	90,9	98,1	0,0	0,1
	изо-алканы	0,0	0,1	7,1	7,2			
	алкены	0,8	0,5	0,0	1,3	1,9		
	разв-алкены	0,0	0,3	0,3	0,6			
	Сумма	**3,6**	**8,3**	**88,0**	**100**			

Проведенные испытания показали, что использование микроканальных реакторов, изготовленных методом трехмерной печати является перспективным для дальнейших исследований, направленных на оптимизацию процесса получения синтетических углеводородов. В настоящее время продолжаются испытания данного реактора при больших нагрузках по газу и длительных режимах его работы.

Благодарности: Исследование выполнено при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания FENN-2024-0002 с использованием оборудования ЦКП «Нанотехнологии» ЮРГПУ (НПИ) им. М.И. Платова.

Литература:

[1] Michela Martinelli. An Overview of Fischer Tropsch Process: Catalysts, Reactors and XtL Processes / M. Martinelli etc. // Applied Catalysis A, General. – 2020.

[2] Mohammad N. Fischer-Tropsch Studies in a 3D-Printed Stainless Steel Microchannel Microreactor Coated with Cobalt-based Bimetallic-MCM-41 Catalysts / Mohammad N, Abrokwah RY, Stevens-Boyd RG., Aravamudhan S., Kuila D. // Catalysis Today. – 2020.

МШ-29

Синтез никельсодержащих катализаторов метанирования CO_2 методом горения энергоемких комплексов никеля

Дмитрук К.А.[1,2], Мазина О.И.[1], Муха С.А.[1], Веселовская Ж.В.[1], Болотов В.А.[1], Булавченко О.А.[1], Просвирин И.П.[1], Ищенко А.А.[1], Комова О.В.[1], Нецкина О.В.[1]

1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

2 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

k.dmitruk@g.nsu.ru

В настоящее время метанирование углекислого газа (CO_2) является важным этапом промышленных процессов, например, при очистке водородсодержащих газов в производстве аммиака [1], при рециклинге побочных продуктов в синтезе этилена путём окислительной димеризации метана [2], при обогащении биогаза метаном и т.д. В промышленности эта реакция эффективно осуществляется на дешевых никелевых катализаторах с предварительно восстановленной формой металла [3]. Традиционно, катализатор активируют в токе водорода при температурах от 400 до 700 °C. Однако развитие методик синтеза катализаторов позволяет предложить подходы, обеспечивающие частичное или полное восстановление никеля, что в итоге исключит необходимость проведения стадии активации. Один из них реализуется при горении энергоёмких комплексов никеля. В результате образуется оксид никеля, который затем восстанавливается до металлического состоянии под действием выделяющихся продуктов газификации органического компонента комплексов [4].

Целью данного исследования было установление зависимости между условиями синтеза никельсодержащих катализаторов методом горения энергоемких комплексов никеля, составом образующейся конденсированной фазы и её активностью в метанировании CO_2. В качестве энергоемких лигандов использовали имидазол, пиразол, метилпиразол и этилендиамин, а в роли окислителя – нитрат- или перхлорат-анионы. При этом все исследованные в работе органометаллические комплексы были синтезированы без использования растворителей. Их состав и структура были подтверждены методами ИК НПВО спектроскопии, РФА и элементным анализом, а также были изучены их термохимические свойства с помощью методов ТГ-ДСК и динамического масс-спектрометрического термического анализа. Кинетические кривые их термического разложения были математически смоделированы с использованием гибридного генетического алгоритма, который позволил выделить отдельные стадии термохимических превращений и оценить их энергии активации.

Образующиеся конденсированные продукты горения синтезированных комплексов были охарактеризованы методами ИК НПВО, РФА, РФЭС и ТПВ-H_2. Было обнаружено, что они представляют собой смесь оксида никеля с восстановленным никелем (Рис. 1). При этом степень восстановления никеля зависит от природы лиганда, в то время как анион существенно влияет на степень разложения комплекса.

Каталитические свойства полученных образцов были протестированы в метанировании CO_2. Отметим, что активация проводилась непосредственно в реакционной смеси с CO_2, что позволяет избежать использования дополнительной линии подачи водорода. Начало активации катализаторов, полученных из нитратсодержащих предшественников, наблюдалось при 250 ˚C, после чего они проявляли высокую каталитическую активность.

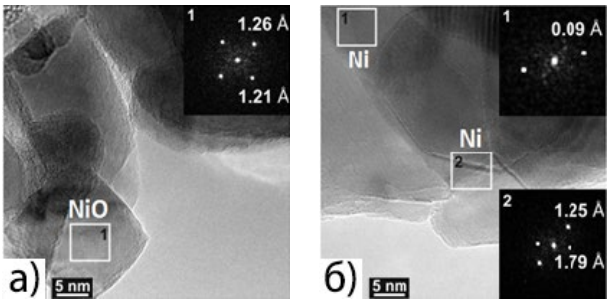


Рис. 1. Конденсированные продукты горения комплекса $[Ni(C_3H_4N_2)_6](NO_3)_2$ и дифракционные картины, полученные при их Фурье-преобразовании.

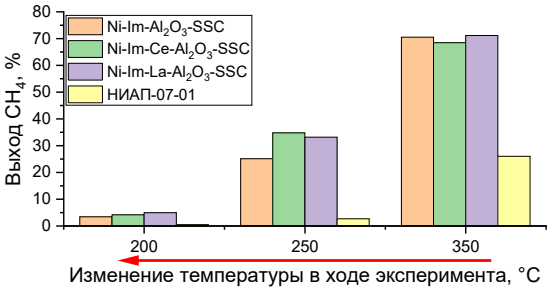


Рис. 2. Влияние состава катализатора на выход метана в присутствии коммерческого НИАП-07-01 и нанесённых на γ-Al_2O_3 катализаторов, полученных из имидазольных комплексов никеля (Ni-Im-Al_2O_3-SSC), в том числе допированных Ce (Ni-Im-Ce-Al_2O_3-SSC) и La (Ni-Im-La-Al_2O_3-SSC).

Помимо массивных образцов методом горения смеси энергоемкого комплекса никеля с γ-Al_2O_3 были получены никель-алюминиевые катализаторы. Их испытание в метанировании CO_2 показало, что для них характерна в 3 раза большая активность по сравнению с промышленным катализатором НИАП-07-01 в тех же условиях (Рис. 2). Введение в его состав церия и лантана позволило повысить конверсию CO_2 и селективность по метану при температурах ниже 300 ˚C.

В ходе работы также была продемонстрирована перспективность метанирования предварительно адсорбированного CO_2 при воздействии микроволнового излучения (2,45 ГГц, 50 Вт) на смесь катализатора с сорбентом K_2CO_3/Al_2O_3, на поверхности которого идентифицирована фаза $KAlCO_3(OH)_2$, образующаяся при адсорбции CO_2 в присутствии воды.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ИК СО РАН (проект FWUR-2024-0034).

Литература:

[1] Takenaka S., Shimizu T. // Int. J. Hydrog. Energy. 2004. V. 29, № 10. P. 1065–1073.
[2] Radaelli G., Chachra G., Jonnavittula D. // Siluria Technologies, Inc., San Francisco, CA, 2017.
[3] Fan W.K., Tahir M. // J. Environ. Chem. Eng. 2021. V. 9, № 4. P. 105460.
[4] Manukyan K.V., Cross A., Roslyakov S., Rouvimov S., Rogachev A.S., Wolf E.E., Mukasyan A.S. s // J. Phys. Chem. C. American Chemical Society, 2013. Т. 117, № 46. С. 24417–24427.

МШ-30

Влияние доли пермеата на кинетику углекислотной конверсии метана в реакторе с мембранным катализатором

Губин С.А., Макаров А.С., Скудин В.В., Тарасенко М.А., Филимонов М.Е.
Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия
203327@muctr.ru

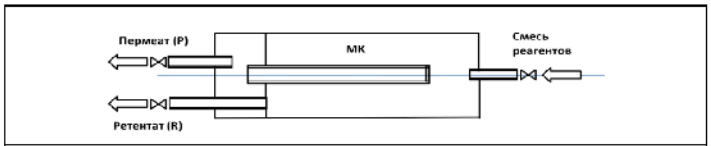


Рис. 1. Принципиальная схема потоков в реакторе с мембранным катализатором в режиме экстрактора

Режим экстрактора в мембранном реакторе на протяжении долгого времени считался наиболее привлекательным, на что указывают исследования, в которых часто встречается вариант этого режима со стационарным слоем «традиционного» катализатора совместно с газоселективной мембраной. Предполагалось, что, используя пористую газоселективную мембрану, в таком реакторе можно будет уменьшить образование углеродных отложений на поверхности катализатора за счёт снижения температуры, например, в реакциях окислительной конверсии метана. При этом, такая мембрана должна селективно удалять продукты реакции (водород или водяные пары), смещая тем самым равновесие в сторону образования продуктов.

В реакторе с мембранным катализатором было показано, что благодаря активированному массопереносу, который возникает в поровой структуре такого катализатора, все гетерогенные стадии углекислотной конверсии метана протекают в режиме контактора практически необратимо [1].

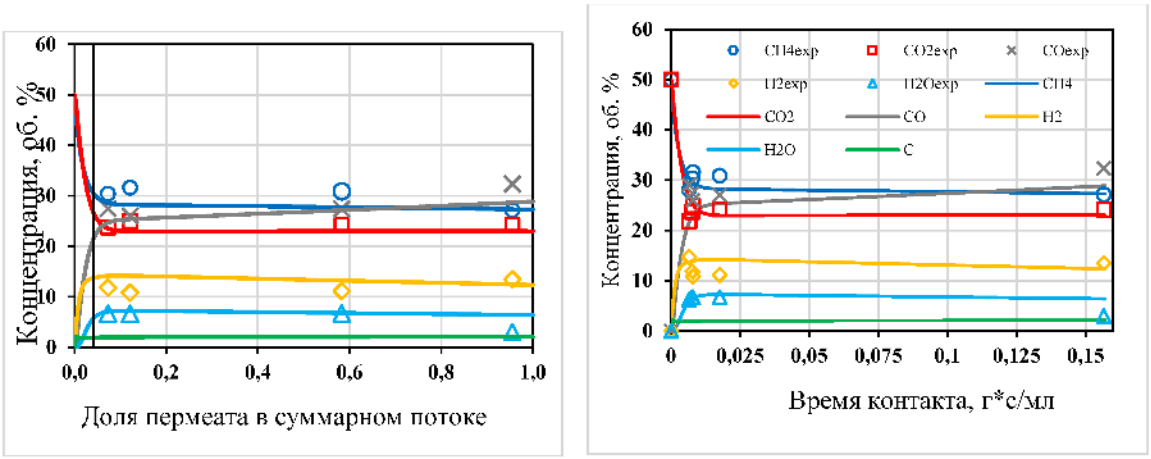


Рис. 2. Изменение концентраций в реакторе с мембранным катализатором в режиме экстрактора от доли пермеата в постоянном суммарном потоке реагентов и от времени контакта в отделении ретентата. Условия эксперимента: T=850 ˚C; Объемный расход реагентов (при нормальных условиях) – 320 см³/мин; $CH_4/CO_2 = 1:1$. Символы – экспериментальные значения, линии расчетные значения

Кинетический анализ режима экстрактора в реакторе с мембранным катализатором позволит определить, как этот режим, основанный на раздельном удалении продуктов

реакции из реактора, может быть использован для решения тех или иных технологических задач.

На рис. 2 представлены экспериментальные результаты (символы) для объема реакционного пространства над мембранным катализатором (ретентат), в котором по мере увеличения доли реакционной среды, проходящей через поровую структуру МК (пермеат), уменьшается объемный поток. При этом, в нем изменяются концентрации всех компонентов реакционной среды, как в результате уменьшения расхода, так и в результате взаимодействия с катализатором. В результате изменения расхода в ретентате увеличивается время контакта с катализатором, что отображено на втором графике. Аналогичные зависимости были получены и для объема пермеата (здесь не представлены).

Таблица 1. Константы скорости на всех промежуточных стадиях углекислотной конверсии метана в различных режимах (в условиях на рис.1)

Реакция	Константа скорости, $\frac{см^3\ (ст.усл.)}{г \cdot с}$	Диффузионный контактор	Экстрактор отделение ретентата	Экстрактор отделение пермеата	Принудительный контактор
$CH_4 = C + 2H_2$	$k_1 \rightarrow$	29	87	70	40
	$k_2 \leftarrow$	0	67	60	0
$C + CO_2 = 2CO$	$k_3 \rightarrow$	20	30	30	15
	$k_4 \leftarrow$	0	1	2	0
$CO_2 + H_2 = CO + H_2O$	$k_5 \rightarrow$	2	2	20	2
	$k_6 \leftarrow$	2	10	40	2
$C + H_2O = CO + H_2$	$k_7 \rightarrow$	15	80	120	15
	$k_8 \leftarrow$	0	7	1	0

Экстрактор можно рассматривать как переходный режим от контактора с диффузионным транспортом реагентов (смесь реагентов проходит только над мембранным катализатором) к контактору с принудительным транспортом реагентов (смесь фильтруется через поровую структуру МК).

Все гетерогенные стадии в режимах контактора являются необратимыми – константы обратных реакций на этих стадиях равны нулю. Обратная реакция водяного газа в этом режиме происходит в условиях равновесия – прямые и обратные реакции равны. Для режима экстрактора «необратимость» сохранилась только для реакций газификации, реакция крекинга метана происходит вблизи равновесия. При этом, для всех гетерогенных стадий константы увеличились по сравнению с режимами контактора. Гомогенная обратная реакция водяного газа также интенсифицировалась, но в ней изменилось равновесие.

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

Литература:

[1] Н.Н. Гаврилова, С.А. Губин, М.А. Мячина и др. // Мембраны и мембранные технологии. – 2023. – Т. 13. - №6. – с. 505-520.

МШ-31

Применение MgO для улавливания CO_2 в циклическом SEWGS процессе для получения высокочистого водорода

Никулина И.Е.[1], Харченко Н.А.[1], Потемкин Д.И.[1,2], Снытников П.В.[1]
1 – Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия
2 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия
ikar@catalysis.ru

Подход SEWGS (Sorption-Enhanced Water Gas Shift) заключается в проведении паровой конверсии CO (реакция WGS) одновременно с улавливанием CO_2, который образуется в результате реакции, что позволяет не только получать высокочистый водород [1], но и способствует увеличению его выхода. Разработка высокоемких регенерируемых среднетемпературных сорбентов CO_2, устойчивых к воздействию компонентов реакции (CO, H_2 и H_2O) – одна из ключевых задач развития SEWGS [2]. Оксид магния MgO, модифицированный $NaNO_3$ для улучшения сорбционной емкости (далее СДЕ) [3], является подходящим сорбентом с точки зрения рабочего температурного диапазона (200-400 °C) и высокой теоретической сорбционной емкости до 24,7 ммоль $CO_2/г_{сорб}$ [4]. В настоящей работе были исследованы свойства сорбента на основе MgO, модифицированного 10 мол.% $NaNO_3$ (далее 10NaMg), с точки зрения возможности его использования в циклическом процессе SEWGS.

При атмосферном давлении (рис.1а) максимальное значение СДЕ составило 9,6 ммоль $CO_2/г_{сорб}$ при 320 °C и содержании CO_2 50 об.%. Повышение концентрации CO_2 в потоке до 75 об.% не привело к заметному увеличению значения СДЕ.

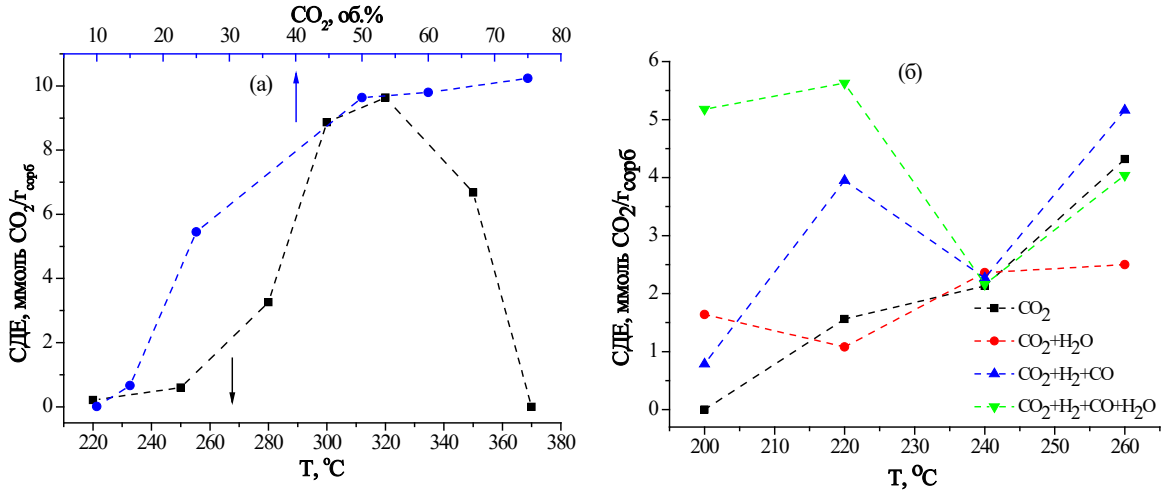


Рис. 1. Значение СДЕ 10NaMg в диапазоне температур 200-370 °C после сорбции CO_2 из смесей различного состава, 2 часа (а) – 1 атм, 50 об.% CO_2 (■) или 320 °C (●), порошок; (б) – 10 атм, 25 об.% CO_2, 55 об.% H_2, 7 об.% CO, N_2 до 100%, 30 об.% $H_2O_{пар}$, фракция 1,0-1,25 мм.

Повышение давления до 10 атм (рис.1б) позволило снизить температуру сорбции при сохранении сорбционной емкости на уровне 5 ммоль $CO_2/г_{сорб}$ и снижении концентрации CO_2 в потоке газа в два раза. При этом присутствие H_2, CO и паров H_2O не препятствовало сорбции. Стоит также отметить, что по данным ГХ анализа наблюдалось

снижение концентрации CO_2 на выходе из реактора при температурах 200-220 °C при проведении сорбции из многокомпонентных смесей, и по данным РФА сорбента после реакции присутствует фаза $MgCO_3$, что подтверждает протекание сорбции CO_2 при данных температурах.

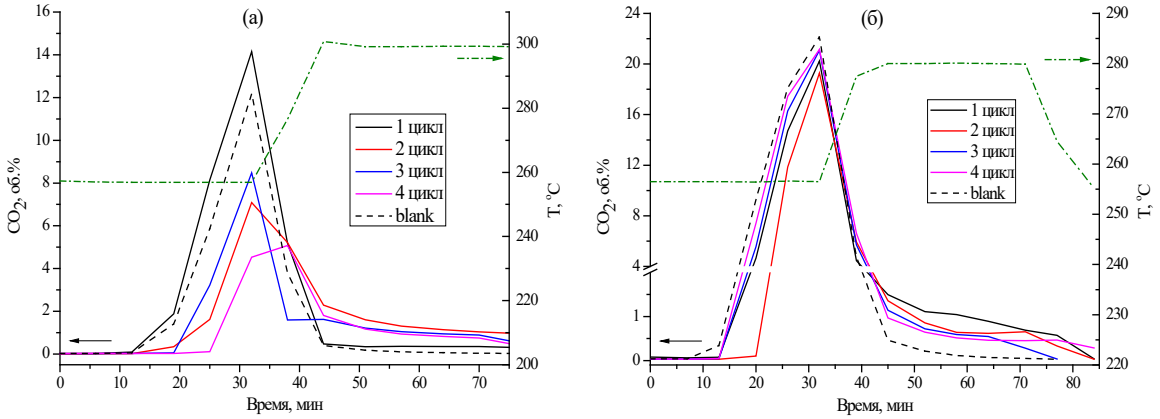


Рис. 2. Изменение концентрации CO_2 в ходе 4 последовательных циклов сорбции-регенерации из смеси (а) 25 об.% CO_2/N_2; (б) 22 об.% CO_2/55 об.% H_2/7 об.% CO/N_2 (сухой газ), 30 об.% $H_2O_{пар}$; сорбция при 10 атм, регенерация при 1 атм, 30 об.% H_2O (б), N_2,.

В ходе четырех последовательных циклов сорбции-регенерации было показано, что сорбент 10NaMg может поглощать CO_2 при 10 атм и 260 °C на протяжении 25 минут к 4 циклу (рис.4а). Увеличению времени эффективной работы сорбента вероятно способствует неполная регенерация в токе N_2 при 1 атм и 300 °C. Сравнение экспериментальных линий с базовыми (blank) доказывает работу сорбента даже при наличии всех компонентов WGS реакции: H_2, CO, CO_2 и $H_2O_{пар}$ (рис.4б). Также стоит отметить, что присутствие паров воды позволяет десорбировать CO_2 уже при 280 °C.

Таким образом в работе было показано, что модифицированные $NaNO_3$ сорбенты на основе MgO могут быть использованы в реакции SEWGS при температурах 200-300 °C и давлении 10 атм для производства высокочистого водорода.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 24-73-10134.

Литература:

[1] Arutyunov V., Semenov N.N. Academia letters. 2021. DOI: 10.20935/AL3692.
[2] Bang G., Kim K-M., Jin S. et al. Chemical Engineering Journal. 2022. Vol. 433. P.134607.
[3] Harada T., Simeon F., Hamad E. et al. Chemistry of Materials. DOI: 10.1021/cm503295g.
[4] Gorlova A.M., Karmadonova I.E., Derevshikov V.S. et al. Catalysis in Industry. 2022. Vol. 14. P. 349.

МШ-32

Модифицированные железосодержащие катализаторы для получения ценных химических веществ из CO_2 и H_2

Мальцев Г.И.[1,2], Докучиц Е.В.[1], Минюкова Т.П.[1]
1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
2 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия
g.maltsev@g.nsu.ru

Выбросы диоксида углерода в атмосферу наряду с выбросами метана являются основной причиной усиления парникового эффекта. Для снижения содержания CO_2 в атмосфере предлагается его закачка в отработанные газовые месторождения и химическое связывание с водородом с получением различных ценных химических продуктов, среди которых наиболее интересны высшие углеводороды и спирты.

В двухстадийной реакции гидрирования CO_2 на первой стадии образуется монооксид углерода, а на второй продукты синтеза Фишера-Тропша. Наиболее активными в этой реакции являются железосодержащие катализаторы, которые могут быть модифицированы: калием для снижения селективности по метану, кобальтом для увеличения выхода углеводородов и марганцем для увеличения селективности по лёгким олефинам [1, 2].

Целью данной работы является определение оптимального состава железосодержащего катализатора синтеза высших C_{5+} углеводородов. Образцы синтезировали методом пропитки по избытку пропиточного водного раствора нитратов с варьированием содержания железа (w_{Fe} = 2.5-10%), калия (n_K/n_{Fe} = 0-0.60), кобальта (n_{Co}/n_{Fe} = 0.07-0.21) и марганца (n_{Mn}/n_{Fe} = 0.11-0.38). В качестве носителя использовали оксид алюминия γ-Al_2O_3, доступный и обладающий высокой площадью удельной поверхности.

Испытания проводили при давлении 2 MPa, 300-360°C, в газовой смеси CO_2+3H_2. Предварительное восстановление проводили в атмосфере H_2 при температуре 450°C. Объемную скорость газовой смеси подбирали таким образом, чтобы степень превращения CO_2 на всех образцах была в диапазоне 20-40%.

Каталитические испытания показали, что с ростом содержания калия в железосодержащих катализаторах селективность по метану снижалась вплоть до 10,2%, а селективность по высшим углеводородам C_{5+} возрастала, достигая максимума при соотношении n_K/n_{Fe} = 0,6,. Модифицирование образцов марганцем приводило к незначительному росту селективности по олефинам (до 6,5%). При этом наблюдался резкий рост селективности по нежелательным метану и монооксиду углерода. Модификация катализатора марганцем с помощью выбранной методики оказалась неэффективной и не приводила к росту селективности по желательным продуктам. Модифицирование образцов кобальтом оказалось наиболее перспективным. Так, при небольшом содержании кобальта наблюдалось значительное снижение селективности

по метану (7,1%) и рост селективности по высшим углеводородам C_{5+} с максимумом при n_{Co}/n_{Fe} = 0,07, но с ростом содержания кобальта селективность по метану значительно возрастала. Оптимальное отношение n_{Co}/n_{Fe} = 0,07. Удельная каталитическая активность модифицированных кобальтом и калием образцов вдвое превышает активность модифицированных только калием образцов.

Исследовали влияние содержания активного компонента в образце на каталитические свойства. Снижение содержания активного компонента в образцах, модифицированных только калием, приводит к преобладанию в продуктах монооксида углерода, так как на железосодержащих образцах протекает предпочтительно первая стадия гидрирования CO_2. Для образцов, модифицированных калием и кобальтом, снижение содержания активного компонента приводило к возрастанию селективности по высшим углеводородам C_{5+}. Исследования показали, что наиболее эффективно катализирует гидрирование CO_2 с получением высших углеводородов C_{5+} катализатор, нанесённый на γ-Al_2O_3, который содержит калий $n_K/n_{Fe} \geq 0{,}30$, кобальт n_{Co}/n_{Fe} = 0,07, а содержание активного компонента около 3%.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0033).

Литература:

[1] Jiang, Y., Wang, K., Wang, Y., Liu, Z., Gao, X., Zhang, J., Ma, Q., Fan, S., Zhao, T.-S., Yao, M. // Journal of CO_2 Utilization, 67, 102321.
[2] Minyukova, T. P., Dokuchits, E. V. // International Journal of Hydrogen Energy, 48(59), 22462–22483.

МШ-33

Использование СВЧ-излучения для синтеза нанесенных катализаторов на базе неблагородных металлов (Fe, Co и Ni) для реакции гидрирования диоксида углерода

Стрекалова А.А.[1], Шестеркина А.А.[2], Береснев К.А.[2], Кустов А.Л.[1,2], Кустов Л.М.[1,2]
1 – ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия
2 – ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова», химический факультет, Москва, Россия
anna.strelkova1994@mail.ru

Возрастающий научный интерес к разработке технологии эффективного улавливания и преобразования углекислого газа в топливо и химические вещества, является важной задачей в современном мире [1]. Наиболее эффективными и хорошо изученными катализаторами гидрирования CO_2 являются каталитические системы на основе меди, которые в основном представляют собой модифицированные «метанольные» катализаторы для гидрирования CO, а частицы меди составляют основной активный компонент каталитической системы. Данный процесс протекает в “жестких” условиях реакции, которые требуют высокие давление от 30 до 100 бар [2]. Таким образом, с целью улучшения процесса с точки зрения экономической эффективности необходима разработка доступных высокоэффективных каталитических систем.

Приготовление ряда монометаллических катализаторов (Fe/SiO_2, Co/SiO_2, Ni/SiO_2) с содержанием активного компонента 5 масс. % осуществляли микроволновым синтезом из прекурсора активного металла на промышленный носитель SiO_2 (Acros Organic, 250 $м^2/г$) в присутствии мочевины. Реактор для синтеза образцов представлял собой микроволновую печь Multiwave Pro (Anton-Paar, Австрия), которая оснащена четырьмя тефлоновыми стаканами автоклавного типа. Процесс микроволнового излучения проводили при температуре 92 °C, мощности – 100 Вт в течение 5 часов. Полученные катализаторы сушили под вакуумом в роторном испарителе при 40 °C, а затем подвергали термической обработке в окислительной среде при 300 °C в течение 4 часов.

В качестве катализаторов сравнения были синтезированы образцы методом осаждения термическим гидролизом мочевины, а также методом пропитки носителя по влагоемкости с теми же составами ($5\%Fe/SiO_2$, $5\%Co/SiO_2$, $5\%Ni/SiO_2$) катализаторов.

Исследование влияния методов синтеза катализаторов проводили в реакции гидрирования CO_2 с получением CO, метан и вода. Данная реакция представляет важную промежуточную стадию синтеза углеводородов различного строения, таких как олефины, разветвленные алканы, углеводороды бензинового ряда, а также ароматические соединения. Процесс проводили в проточной каталитической установке, оборудованной реактором из нержавеющей стали с неподвижным слоем катализатора при давлении H_2 2 МПа и диапазоне температур от 260 °C до 340 °C. Загрузка

катализатора составляла 0.15 г, катализатор смешивали с кварцем в массовом соотношении 1:2. Соотношение H_2:CO_2 составляло 2:1. Суммарный расход исходных газов (H_2+CO_2) составлял 18 мл/мин. Продукты реакции анализировались в режиме онлайн отбора проб на хроматографе Кристалл 5000.

В ходе реакции наблюдалось образование следовых количеств лёгких углеводородов (C_{2+}), в том числе непредельных, таких как этилен и пропилен, но селективность их образования оставалась крайне низкой. Образование метанола и других спиртов в данных условиях реакции не наблюдалось. Лучшие результаты по конверсии CO_2 (≈ 11 %) в данных условиях реакции были получены на никельсодержащем образце (5%Ni/SiO_2), синтезированном в условиях СВЧ-нагрева. Синтезированные образцы были исследованы методом РФА, ИК-CO, ТПВ-H_2 и ПЭМ.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта РНФ, проект № 23-73-30007.

Литература:

[1] Arandia A., Yim J., Warraich H., Leppäkangas E., Bes R., Lempelto A., Gell L., Jiang H., Meinander Kr., Viinikainen T., Huotari S., Honkala K., Puurunen R. L. // Appl. Catal. B. 2023. V.321. P. 122046.
[2] Mohsen Q., El-maghraby A. // Arab. J. Chem. 2010. V. 3. P. 271-277.

МШ-34

Паровая конверсия легких углеводородов на монометаллических и биметаллических родий-содержащих катализаторах для получения метан-водородных смесей

Урлуков А.С.[1,2], Усков С.И.[1,2], Потемкин Д.И.[1], Филатов Е.Ю.[2], Гаркуль И.А.[2], Агзамова М.Р.[3], Губайдуллин И.М.[3]

1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

2 – Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск, Россия

3 – Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа, Россия

aurlukov@mail.ru

В настоящее время паровая конверсия углеводородов при высоких температурах (800-1000 °C) является наиболее распространенным способом получения водорода. Паровую конверсию легких углеводородов можно так же проводить в диапазоне низких температур (200-400 °C), что позволяет конвертировать C_{2+}-углеводороды в CH_4, CO_2 и H_2. Полученные нормализированные смеси с высоким содержанием метана могут использоваться в качестве топлива или транспортироваться на газоперерабатывающие заводы, что является одним из способов эффективной утилизации попутного нефтяного газа (ПНГ). Кроме того, процесс низкотемпературной паровой конверсии углеводородов можно использовать для пред-реформинга «жирных» углеводородов, а образующуюся метан-водородную смесь далее подвергать высокотемпературному паровому реформингу для получения синтез-газа. В данной работе были изучены особенности протекания процесса низкотемпературной паровой конверсии легких углеводородов на монометаллических Rh и биметаллических Rh-M (M = Ni, Co, Cu, Zn) катализаторах для получения метан-водородных смесей.

Ряд Rh-катализаторов был приготовлен методом сорбционно-гидролитического осаждения [1]. В качестве носителей использовали $Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2$, $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ и $Ce_{0,4}Zr_{0,5}Y_{0,05}La_{0,05}O_2$. Свойства полученных катализаторов исследовали в паровой конверсии пропан-метановой смеси при температурах 200-400 °C и скорости потока реагентов 2500 $ч^{-1}$. Катализаторы были стабильны и обеспечивали полную конверсию C_{2+}-углеводородов в CH_4, CO_2 и H_2 при T = 320-350 °C. Кроме того, при протекании процесса паровой конверсии пропана увеличивается концентрация этана в смеси на выходе из реактора в области низких температур (200-300 °C). Этан образуется в результате параллельной реакции гидрогенолиза пропана. Этан имеет более высокую теплотворную способность, чем метан и водород, и может положительно влиять на характеристики получаемого топливного газа.

Биметаллические Rh-M (M = Co, Ni, Cu, Zn) катализаторы были получены нанесением оксалатных комплексов $[M(H_2O)_2\{(\mu\text{-}Ox)Rh(H_2O)_2Ox\}_2]\cdot 6H_2O$ на оксид $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ с последующим термолизом в атмосфере водорода. Свойства полученных биметаллических катализаторов исследовали в паровой конверсии пропана при

температурах 200-400 °C. Катализаторы обеспечивали полную конверсию пропана в CH_4, CO_2 и H_2 в заданном диапазоне температур. Биметаллический катализатор Ni-Rh показал более высокую активность в паровой конверсии пропана, чем монометаллические Rh и Ni катализаторы с большей загрузкой активного компонента. Использование биметаллического Cu-Rh катализатора позволяет уменьшить относительный вклад скорости реакции метанирования CO_2 в процессе паровой конверсии пропана, что увеличивает производительность по H_2 в области низких температур и уменьшает выход CH_4 в полученной смеси.

С использованием динамической информационно-вычислительной аналитической системы (ДИВАС) для решения обратных задач химической кинетики на основе экспериментальных данных предложена макрокинетическая схема процесса низкотемпературного парового реформинга углеводородов на Rh катализаторах и получены кинетические параметры. ДИВАС включает в себя базу данных и вычислительных экспериментов. База данных позволяет обрабатывать вероятные механизмы схем химических превращений. Математическая модель расчета всех веществ, участвующих в реакции, представляет собой систему обыкновенных нелинейных дифференциальных уравнений, которые решались численно методом Кутта-Мерсона 5-го порядка с автоматическим выбором шага интегрирования [2]. Обратная задача химической кинетики – минимизация разницы между расчетными и экспериментальными данными для разных температур за время контакта – решалась методом параболического спуска [3]. Получены экспериментальные данные для выбранных одно- и двухстадийных схем химических превращений, что позволило провести компьютерное моделирование поэтапно, от простого к сложному. Адекватность полученных результатов соответствует 4-му уровню. После создания полного представления о кинетической модели рассматриваемых реакций будут решены задачи оптимизации для различных параметров экспериментальной установки.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 24-79-10268.

Литература:

[1] Shoynkhorova, T.B.; Simonov, P.A.; Potemkin, D.I.; Snytnikov, P.V.; Belyaev, V.D.; Ishchenko A.V.; Svintsitskiy, D.A.; Sobyanin, V.A. Applied Catalysis B: Environmental. 237 (2018), 237-244.
[2] Augustin S.C. Modified Merson's investigation algorithm with saves two evaluation at each step// Simulation.-1974.- V.22.- .№ 3.- P.90-92
[3] Григорьева Н.Г., Джемилев У.М., Кутепов Б.И., Балаев А.В., Губайдуллин И.М., Хазипова А.Н., Галяутдинова Р.Р. Разработка кинетической модели димеризации α-метилстирола на цеолите типа Y // Химическая промышленность сегодня. 2004. № 9. С. 31-36.

МШ-35

Влияние содержания Ru и катионного состава носителя на функциональные свойства катализаторов $Ru/Ce_{1-x}Zr_xO_2$ в реакции метанирования CO_2

Харченко Н.А.[1,2], Пахарукова В.П.[1,2], Горлова А.М.[1,2], Стонкус О.А.[1], Рогожников В.Н.[1], Чесалов Ю.А.[1], Потемкин Д.И.[1,2]

1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

2 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

n.kharchenko@g.nsu.ru

Разработка эффективных материалов для каталитических технологий хранения водорода или избыточной электроэнергии является актуальной задачей. Одним из таких процессов, обеспечивающим конвертацию водородного топлива в метан напрямую или с предварительным получением водорода из электрической энергии, является процесс метанирования CO_2 [1], [2]. Наиболее активными в данной реакции считаются катализаторы на основе рутения, имеющие высокие показатели по конверсии метана и селективности при сравнительно низких температурах реакции [3], [4] Однако дороговизна материалов на основе благородных металлов ограничивает их широкое использование в катализе. В некоторых работах [5], [6] показана высокая эффективность рутений-содержащих катализаторов даже при малом содержании активного компонента (1–3 масс. %), что может частично компенсировать недостаток высокой стоимости. С другой стороны, функциональные свойства катализаторов зависят не только от свойств (количество, дисперсность, структура) активного компонента, способного напрямую диссоциировать связи C-O, но и от особенностей поддерживающего материала, развитости межфазных границ металл/подложка. Использование материалов подложки с улучшенными окислительно-восстановительными свойствами, например, оксида церия или церий-циркониевых оксидных носителей [7], может повысить активность систем в реакции метанирования CO_2 за счет участия поверхности носителя, содержащей лабильный кислород, в активации молекул реакционной смеси [4], [8].

Изучение организации межфазных границ металл/носитель, включая аспекты формирования и закрепления частиц активного компонента на поверхности носителей, локальных особенностей структуры носителей, зачастую является нетривиальной структурной задачей в виду плохой окристаллизованности частиц активного металла и тонких изменений локальной структуры носителей. В таких задачах целесообразно использование методов диагностики материалов, позволяющих проводить анализ на атомном уровне структуры.

В данном докладе будут представлены результаты комплексной структурной диагностики нанесенных рутенийсодержащих катализаторов $Ru/Ce_{1-x}Zr_xO_2$, полученных методом сорбционно-гидролитического осаждения, для процесса метанирования CO_2.

Основное внимание уделено установлению влияния состава катализаторов (содержание активного компонента, катионный состав носителя) на их структуру, организацию межфазных границ металл/носитель, а также установлению взаимосвязи «состав-структура-каталитические свойства». Для идентификации структуры активного компонента и подложки проведены порошковые ex situ и in situ дифракционные исследования, включая анализ методом распределения атомных пар (atomic pair distribution function analysis– PDF analysis), и исследования методом спектроскопии комбинационного рассеяния света. Для оценки дисперсности частиц активного компонента в катализаторах привлечены методы просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и хемосорбции CO. Результаты структурных исследований сопоставлены с установленными функциональными характеристиками катализаторов в реакции метанирования CO_2.

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

Литература:

[1] S. Clegg and P. Mancarella/ IEEE Trans Sustain Energy. 2015, vol. 6(4), pp. 1234–1244.
[2] C. Janke, M. S. Duyar, M. Hoskins, and R. Farrauto/ Appl Catal B. 2014, vol. 152–153, pp. 184–191.
[3]S. Tada, O. J. Ochieng, R. Kikuchi, T. Haneda, and H. Kameyama/Int J Hydrogen Energy. 2014, vol. 39(19), pp. 10090–10100.
[4]T. Sakpal and L. Lefferts/ J Catal. 2018, vol. 367, pp. 171–180.
[5] C. Wang et al./ Fuel. 2023, vol. 345, p. 128238.
[6] S. López-Rodríguez, A. Davó-Quiñonero, E. Bailón-García, D. Lozano-Castelló, and A. Bueno-López/ Molecular Catalysis. 2021, vol. 515, p. 111911.
[7] C. Shen, M. Liu, S. He, H. Zhao, and C. Liu/ Chinese Journal of Catalysis. 2024, vol. 63, pp. 1–15.
[8] F. Wang et al./ J Am Chem Soc. 2016, vol. 138(19), pp. 6298–6305.

МШ-36

Каталитическая конверсия метанола для получения водородсодержащего газа на нанесенных Pt-содержащих системах

Кузнецова А.Д.[1,2], Рогожников В.Н.[1], Снытников П.В.[1], Бадмаев С.Д.[1]
1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
2 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия
a.kuznetsova1@g.nsu.ru

Электрохимические генераторы все чаще рассматриваются как многообещающие и экологически чистые устройства получения электроэнергии. Среди них твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) обладают минимальными требованиями к составу водородсодержащего газа и высоким КПД. Водородсодержащий газ, пригодный для питания ТОТЭ, может быть получен путем каталитической конверсии углеводородов и кислородсодержащих органических соединений.

Метанол считается перспективным носителем водорода благодаря развитой инфраструктуре, высокому соотношению H:C и относительно низкой температуре конверсии. Метанол является синтетическим биржевым сырьем и не содержит примесей соединений серы, которые негативно влияют на работу большинства катализаторов. Известны следующие способы получения водородсодержащего газа из метанола: паровая конверсия (1), парциальное окисление (2), разложение (3).

$CH_3OH + H_2O = 3H_2 + CO_2$ $\Delta H^0_{298} = 49{,}3$ кДж/моль (1)

$CH_3OH + 0.5O_2 = 2H_2 + CO_2$ $\Delta H^0_{298} = -192{,}5$ кДж/моль (2)

$CH_3OH = 2H_2 + CO$ $\Delta H^0_{298} = 90{,}5$ кДж/моль (3)

Как известно из литературных данных [1], Pt-содержащие системы обеспечивают высокую стабильность и эффективность в реакциях каталитической конверсии метанола.

В докладе представлено исследование каталитических превращений (паровая конверсия, парциальное окисление, разложение, автотермический риформинг) метанола в водородсодержащий газ на нанесенных Pt-содержащих гранулированных и блочных структурированных системах. Сопоставлены свойства катализаторов в отношении различных процессов конверсии метанола и оценивается перспектива их использования для питания ТОТЭ. На основании каталитических данных и физико-химических методов обсуждаются природа активных центров и механизмы протекания реакций.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда № 24-79-10268 .

Литература:

1. Badmaev S.D., Belyaev V.D., Potemkin D.I., Snytnikov P. V., Sobyanin V.A., Kharton V. V. //Катализ в промышленности. 2023. Т. 23, № 2. С. 26–33.

МШ-37

Влияние способа приготовления на каталитические свойства систем Ni/CeO_2-SnO_2 в углекислотной конверсии метана

Зорина А.А., Каплин И.Ю., Локтева Е.С.
МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия
annazaria47@mail.ru

Углекислотная конверсия метана (УКМ) – перспективный способ активации молекулы метана. Данный процесс также обеспечивает одновременное удаление двух наиболее опасных парниковых газов – метана и диоксида углерода. Продуктом УКМ является синтез-газ с низким соотношением H_2/CO, который можно использовать для процесса Фишера-Тропша или синтеза кислородсодержащих соединений другими методами. Содержащие никель системы по активности в УКМ сравнимы с катализаторами на основе благородных металлов, однако подвержены существенной дезактивации. Применение различных методов приготовления (например, использование темплатного синтеза или варьирование способа введения активного металла) позволяет влиять на размер и дисперсность активного компонента [1].

Целью настоящей работы являлось изучение влияния содержания никеля и способа приготовления на активность в УКМ систем Ni/CeO_2–SnO_2 (мол.отн. Ce/Sn = 9/1).

Синтез смешанных оксидов проводили в присутствии органического темплата Плюроник-123. Оксидную матрицу прокаливали при 800°C, никель (9 масс.%) вводили методами влажной пропитки (WI), осаждения-нанесения (DP), соосаждения (CP). Восстановление (0.1 г) проводили при 750°C перед каталитическими испытаниями, эксперимент – при 800°C с использованием реакционной смеси: $CH_4/CO_2/N_2$ = 1/1/2 (F_0 = 30 мл/мин). Также были проведены испытания с увеличенным временем контакта и стадией регенерации. Анализ продуктов осуществляли с помощью газового хроматографа.

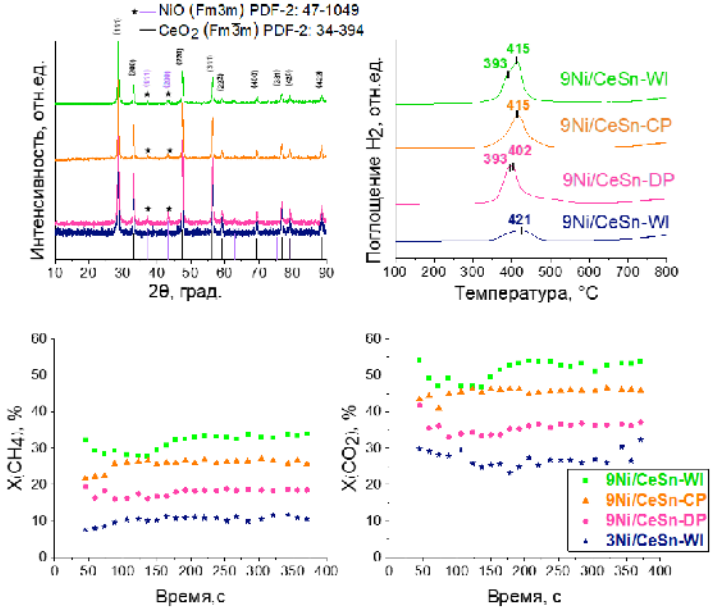


Рис. 1. Результаты РФА, ТПВ-H_2 и каталитических испытаний в УКМ (конверсия (X) CH_4, CO_2 от времени)

Увеличение содержания Ni способствовало увеличению конверсии как метана, так и углекислого газа для всех систем за счет увеличения количества активных металлических центров. Так, катализатор 9Ni/CeSn-WI показал примерно в три раза большую стационарную конверсию метана и углекислого газа по сравнению с 3Ni/CeSn-WI ($X(CH_4)$ = 11%, $X(CO_2)$ = 29%) (рис.1). Стоит отметить, что увеличение содержания активного металла с 3 до 9 мас.% не повлияло на стабильность изученных систем в исследуемом временном интервале.

По данным РФЭС ex situ, 9Ni/CeSn-WI и 9Ni/CeSn-DP имеют одинаковое соотношение Ce/Ni, равное 0.46 и 0.51 соответственно. Для образца 9Ni/CeSn-CP это значение значительно выше (Ce/Ni = 2.75), что указывает на концентрацию частиц Ni(II) в объеме. Дополнительные рефлексы фаз оксида никеля малоинтенсивны на дифрактограммах систем 9Ni/CeSn-CP и 9Ni/CeSn-WI, а для 3Ni/CeSn-WI отсутствуют вовсе. Это указывает на образование твердого раствора $Ni_yCe_xSn_{1-x-y}O_{2-\delta}$ и/или наличие высокодисперсных рентгеноаморфных частиц NiO_x, распределенных в объеме или на поверхности катализаторов. Наиболее выражены рефлексы NiO для образца 9Ni/CeSn-DP, что соответствует присутствию более крупных кристаллитов оксида никеля [2].

По данным ТПВ-H_2 (рис.1) максимумы восстановления для 9Ni/CeSn-WI и 9Ni/CeSn-CP смещены в высокотемпературную область по сравнению с 9Ni/CeSn-DP. Для этих образцов характерно более сильное взаимодействие металл-носитель. Слабое взаимодействие в образце 9Ni/CeSn-DP подтверждено появлением высокотемпературной составляющей (460–560°C). Этот максимум связан с наличием частиц $CeSnO_x$, не взаимодействующих с частицами NiO. Присутствие частиц Ni, более крупных и слабо взаимодействующих с носителем, объясняет сниженную активность данного катализатора [3]. Использование метода соосаждения способствовало формированию сильного взаимодействия компонентов и образованию смешанной фазы оксида никеля-церия-олова. Такое сильное взаимодействие металл-носитель привело к снижению каталитической активности, но повышению стабильности и устойчивости к дезактивации. В случае 9Ni/CeSn-WI оптимальный размер и дисперсность частиц Ni привели к более высокой каталитической активности в УКМ.

Исследования методами ПЭМ, ИК позволили выявить влияние химического состояния элементов на поверхности, а также текстурных и морфологических характеристик полученных систем на их активность и стабильность в реакции УКМ

Благодарности: Авторы благодарят Программу развития Московского университета.

Литература:

[1] Jang W. et al. // Catalysis Today. 2019. V. 324. P. 15–26.
[2] Yao X. et al. // Appl. Catal. B. 2014. V. 144. P. 152–165.
[3] Usman M. et al. // Renew. Sust. Energ. Rev. (2015), 710–744

КС-1-2

Возможности станции синхротрона «СКИФ» для исследования катализаторов и функциональных материалов

Сараев А.А.[1], Бухтияров А.В.[1], Левичев Е.Б.[1], Бухтияров В.И.[2]
1 – ЦКП «СКИФ», Институт катализа СО РАН, Кольцово, Россия
2 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
asaraev@catalysis.ru

Современные подходы к разработке эффективных катализаторов и функциональных материалов в первую очередь основываются на знании об их составе, строении, текстурных характеристиках, а также оптических, электронных и магнитных свойствах. Для получения этой информации широко используются различные физико-химические методы исследования, в том числе основанные на использовании синхротронного излучения, которое значительно расширяет возможности классических методов и позволяет исследовать «тонкие» эффекты. Синхротронное излучение является мощным инструментом для исследования катализаторов и функциональных материалов благодаря своей высокой яркости, широкому диапазону энергий, временной и пространственной когерентности, возможности реализации как классических методов исследования (рентгеновская дифракция, флуоресцентный анализ, фотоэлектронная спектроскопия), так и передовых методик, реализация которых возможна только на источниках синхротронного излучения (спектроскопия рентгеновского поглощения, эмиссионная спектроскопия, рентгеновская томография).

В докладе будут рассмотрены возможности станций первой очереди синхротрона «СКИФ» для исследования катализаторов и функциональных материалов: особенности реализации флуоресцентного анализа на станции 1-1 «Микрофокус», метода рентгеновской дифракции на станции 1-2 «Структурная диагностика», спектроскопии рентгеновского поглощения на станции 1-4 «XAFS-спектроскопия и магнитный дихроизм», фотоэлектронной спектроскопии на станции 1-6 «Электронная структура». Особое внимание в докладе будет уделено возможности реализации представленных методов в режиме in situ/operando и их комбинации с другими методами (ИК-спектроскопия, газовая хроматография, фотокаталитические и электрокаталитические исследования). Также в докладе будет представлена концепция развития исследовательской инфраструктуры ЦКП «СКИФ» – станции второй очереди и лабораторный корпус.

Благодарности: Работа была выполнена в рамках Государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации для ЦКП "СКИФ" ИК СО РАН (FWUR-2024-0042).

КС-1-4

Структурные исследования катализаторов за рамками стандартных рентгеноспектральных методов

Тригуб А.Л.
Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Москва, Россия
Trigub_AL@nrcki.ru

Рентгеновская абсорбционная спектроскопия (XAS) стала одним из самых популярных методов получения полезной информации об атомарной и электронной структуре катализаторов без дальнего упорядочения. При этом, околокраевая тонкая структура спектра поглощения (XANES) и дальняя тонкая структура спектра (EXAFS) позволяют получить информацию о геометрии локального атомного окружения и зарядовых состояниях атомов. При этом методы обладают, необходимой в катализе, элементной селективностью и адаптированы для применения к системам с низким содержанием целевого элемента. На сегодняшний день количественный анализ спектроскопических характеристик как в спектрах XANES, так и в спектрах EXAFS по-прежнему остается сложной задачей, поскольку интерпретация этих данных часто нетривиальна и недостаточно унифицирована. Кроме того, остается еще одна серьезная проблема, связанная с тем, что возможности стандартного метода XAS в значительной степени ограничены низким энергетическим разрешением, что приводит к тому, что многие важные структурные характеристики в спектрах XANES могут быть идентифицированы не однозначно.

В докладе будут представлено семейство экспериментальных методов основанных на детектировании вторичного рентгеновского излучения, возбуждаемого при поглощении рентгеновского излучения. Спектроскопия поглощения рентгеновского излучения с высоким энергетическим разрешением (HERFD XAS), рентгеновская эмиссионная спектроскопия (XES) и резонансное рассеяние рентгеновского излучения (RIXS) составляют набор рентгеновских методов, которые недавно стали доступны в связи с развитием экспериментальной базы и быстро завоевали популярность среди синхротронного научного сообщества. В докладе будут представлены физические основы новых экспериментальных методов и на примере нескольких каталитических систем будут продемонстрированы их возможности.

КС-2-2

Применение палладия в современной химической промышленности

Нецкина О.В.
Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
netskina@catalysis.ru

Палладий катализирует широкий круг реакций гидрирования, восстановления и окисления, в том числе с активацией молекул водорода и кислорода. Его высокая каталитическая активность позволяет осуществлять процессы при относительно умеренных температурах и давлениях с высокой конверсией исходных реагентов. В настоящий момент палладиевые катализаторы прочно заняли свое место в промышленности. Прежде всего, они востребованы как катализаторы дожига отходящих газов, в том числе автотранспорта (около 84% от общемирового производства палладия). Значительно в меньшей степени палладий используется на химических производствах, и, по оценке корпорации Johnson Matthey, на эту сферу приходится только 15% от общемирового производства палладия. Здесь значительную конкуренцию составляет платина, которую в 2 раза чаще применяют для реализации каталитических технологий. В России данная тенденция также сохраняется.

Следует отметить, что, на палладиевых катализаторах осуществляют тонкую очистку газов от примесей углеводородов и водорода на нефте- и газоперерабатывающих заводах; дожигание гремучего газа в системе водо- и газоподготовки; синтез винилацетата из этилена; синтез гидроксиламина и циклогексанона; получение перекиси водорода антрохинонным способом; гидрирование минеральных масел, а также нитро- и хлорзамещенных аренов в производстве анилиновых красителей и фармацевтических препаратов. В рамках стратегии развития промышленности России предполагается увеличение мощностей производства химической продукции, включая вышеперечисленные процессы, поэтому следует ожидать роста потребления палладия для производства катализаторов.

В целом, по оценкам маркетинговой компании Vantace доля мирового потребления палладия в химических процессах будет увеличиваться благодаря расширению нефтеперерабатывающего сектора экономики Азиатско-Тихоокеанского региона, ужесточению требований к выбросам предприятий развивающихся стран, а также созданию новых технологий получения лекарственных субстанций. Однако, отмечается, что для снижения зависимости экономического благосостояния стран Европы, Северной Америке и Азии от поставок палладия из России и стран Южной Африки будут активно поддерживаться исследования, направленные на создание альтернативных технологий, исключающих использование палладия. Тем не менее, более высокая эффективность и селективность палладийсодержащих катализаторов позволит сохранить их востребованность в промышленности.

КС-2-3

Системы нейтрализации автомобильных выбросов на основе паладийсодержащих катализаторов

Аликин Е.А.[1], Денисов С.П.[1], Пекарский Т.А.[1], Ведягин А.А.[2]
1 – ООО «Экоальянс», Новоуральск, Россия
2 – ЗАО «Нижегородские сорбенты», Нижний Новгород, Россия
alikin@eco-nu.ru

Основной объем мирового рынка потребления палладия приходится на автомобильную отрасль. Главным образом палладий используется в трехмаршрутных катализаторах (three-way catalysts, TWC), устанавливаемых на легковые и средне-коммерческие автомобили с бензиновым двигателем. Практика применения автомобильных катализаторов в мире насчитывает уже более 50 лет. На протяжении последних 30 лет выпуск данных катализаторов на территории Российской Федерации осуществляет компания ООО «Экоальянс».

Следует отметить, что в последние годы наметился отчетливый тренд ориентации автомобильной промышленности на производство электромобилей. Однако, по прогнозам экспертов, автомобили с двигателем внутреннего сгорания сохранят доминирующую долю рынка вплоть до 2040 года. В этой связи спрос и стоимость палладия будет определяться в основном двумя факторами: введением более жестких экологических норм и динамикой развития автомобилей с альтернативными видами энергоустановок. В настоящий момент на автомобильный рынок поставляются как палладий-родиевые, так и платино-родиевые TWC. С точки зрения эффективности нейтрализации выхлопных газов оба эти типа катализаторов сопоставимы, тем не менее, под каждый тип создаются специфичные калибровки для системы управления двигателем автомобиля.

Таким образом, задачи по совершенствованию существующих и разработке новых TWC не теряют своей актуальности. ООО «Экоальянс» совместно с ведущими научно-исследовательскими организациями России проводит работы по повышению ресурсной устойчивости палладий-содержащих катализаторов при сохранении их низкотемпературной активности [1].

Следует также отметить, что катализаторы с повышенным содержанием палладия являются незаменимыми в автомобилях, работающих на метане. Это в основном большегрузный транспорт, но доля таких автомобилей не велика. Поскольку природный газ – это следующий после нефти энергетический ресурс, можно предположить, что сегмент метановых энергоустановок в ближайшем будущем будет увеличиваться, в особенности в России. Данное направление также является точкой роста систем нейтрализации, основанных на катализаторах с высоким содержания палладия.

Литература:

[1] Alikin E. A. et al. // J. Environ. Chem. Eng. 2024. Т. 12. № 3. С. 112945.

КС-2-4

Палладиевые катализаторы для химической и нефтехимической отраслей промышленности

Ведягин А.А., Орфелинов А.В., Хохлов О.В., Семенихин В.А.,
Орехов Д.А., Новиков А.А., Филимонов С.В.
ЗАО «Нижегородские сорбенты», Нижний Новгород, Россия
vedyagin@nsorbent.ru

Палладиевые катализаторы находят широкое применение в современной автомобильной, химической и нефтехимической промышленности. Следует отметить, что доля мирового потребления палладия для производства автомобильных нейтрализаторов превышает 80%, в то время как химическая и нефтехимическая отрасли промышленности потребляют около 5-6% производимого палладия.

В процессах селективного гидрирования фракций С2-С6 применяют катализаторы Pd/Al_2O_3 с различными промоторами [1, 2]. При этом используют различные модификации оксида алюминия. Для данных процессов на ЗАО «Нижегородские сорбенты» разработан ассортимент катализаторов ОлеТек 2xx-6xx. Например, катализатор ОлеТек 220 предназначен для селективного гидрирования ацетилена в составе этан-этиленовой фракции. В зависимости от условий процесса и состава исходного сырья на конкретном нефтехимическом производстве в поставляемых катализаторах может варьироваться содержание палладия и промоторов, а также характер распределения активных компонентов по грануле носителя. Технологические линии, имеющиеся на ЗАО «Нижегородские сорбенты», позволяют получать катализаторы с коркой варьируемой толщины (Рис. 1а-1д) или с объемной пропиткой (Рис. 1е).

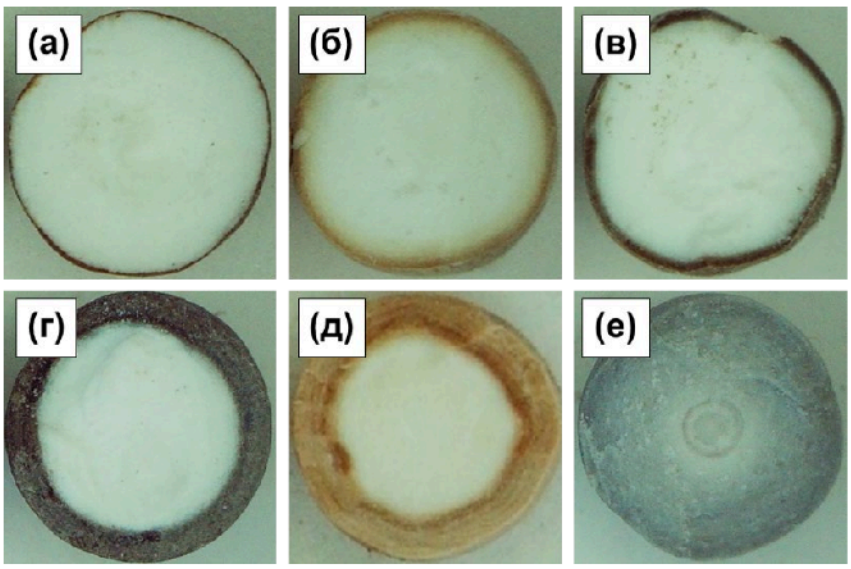


Рис. 1. Фотографии катализаторов с варьируемым распределением палладия по объему сферического носителя.

В ряде случаев, когда к носителю предъявляются особые требования по химической стойкости в условиях агрессивной реакционной среды, палладий наносят на другие носители. Например, в катализаторах селективного гидрирования ацетилена в хлористом водороде (процесс производства винилхлорида) в качестве носителей выступают диоксид или карбид кремния [3]. Для данного процесса на ЗАО «Нижегородские сорбенты» разработан катализатор ОлеТек 201Х (Рис. 2а).

Рис. 2. Внешний вид палладиевых катализаторов ОлеТек 201Х (а), АккаТек 801 (б) и ОксиТек 124.

Еще одним примером использования палладиевых катализаторов является процесс очистки терефталевой кислоты. В данном случае палладий наносят на активированный уголь с удельной поверхностью более 1000 $м^2/г$ [4]. Основная задача катализатора состоит в гидрировании 4-карбоксибензальдегида до п-толуиловой кислоты. Внешний вид катализатора АккаТек 801, производимого ЗАО «Нижегородские сорбенты» для данного процесса, представлен на Рис. 2б.

Палладиевые катализаторы также широко применяются в окислительных процессах, например, для очистки гелия от метана и водорода [5]. Для данного процесса в ассортименте продукции ЗАО «Нижегородские сорбенты» присутствует катализатор ОксиТек 124 (Рис. 2в).

Литература:

[1] Nazarov M. V., Laskin A. I., Ilyasov I. R. et al. // Catal. Ind. 2013. Т. 5. С. 143–147.
[2] Pisarenko E. V., Ponomarev A. B., Pisarenko V.N. // Theor. Found. Chem. Eng. 2021. Т. 55. С. 380–389.
[3] Deller K. M. The Selective Hydrogenation of Acetylene in the Vinylchloride Manufacturing Process // Catalysis of Organic Reactions. – CRC Press, 2020. – С. 301-320.
[4] Zhou J.-H., Shen G.-Z., Zhu J., Yuan W.-K. // Stud. Surf. Sci. Catal. 2006. Т. 159. С. 293-296.
[5] Dai Z. et al. //Separ. Purif. Technol. 2021. Т. 274. С. 119044.

КС-2-6

Перспективы применения Pd-содержащих катализаторов в электрокатализе и в процессах переработки возобновляемого сырья

Громов Н.В.[1,2], Шерстюк О.В.[1,3], Козлов Д.В.[1,3]
1 – Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия
2 – Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия
3 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия
kdv@catalysis.ru

Палладий – благородный металл платиновой группы серебристо-белого цвета. До настоящего момента крупнейшими потребителями палладия являлись и являются автомобильная промышленность (каталитические дожигатели несгоревших элементов топлива и оксида углерода), электронная промышленность, ювелирное дело и пр. [1]. Вместе с тем, нельзя не признать тот факт, что палладий может стать важнейшей составляющей частью современных электрокатализаторов и катализаторов органического синтеза.

В частности, показана возможность применения катализаторов на основе палладия как в окислительных, так и в восстановительных превращениях растительного и/или микробиального сырья [2]. С применением Pd-систем можно получать многоатомные спирты (сорбитол, арабитол, галактитол, эритритол и др.) или органические кислоты (глюконовая, глюкаровая, молочная и др.) путем превращения сахаров. Проведение гидрогенолиза глицерина делает возможным получение 1,2-пропиленгликоля. Отмеченные продукты имеют большое значение для косметической, фармацевтической, пищевой, полимерной и других отраслей промышленности, а суммарный объем их российского рынка превышает 100 тыс. тонн/год.

В применении к электрокатализу стоит сказать, что Pd-содержащие катализаторы обладают высокой активностью в различных электрохимических процессах и потому могут рассматриваться как альтернатива применяемым в настоящее время в коммерческой продукции Pt электрокатализаторам.

Цель настоящего доклада, дать слушателям представление о возможных направлениях использования палладиевых катализаторов, а также о потенциальных объемах рынка таких катализаторов.

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

Литература:

[1] Афанасьев В.В, Беспалова Н.Б., Белецкая И.П. // Перспективы использования палладий-катализируемых реакций в тонком органическом синтезе: создание связи углерод-углерод. Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. 2006. т. 50. № 4. Стр. 81-93.
[2] Besson M., Gallezot P.Pinel C. Conversion of Biomass into Chemicals over Metal Catalysts // Chemical Reviews. - 2014. - V. 114. - N. 3. - P. 1827-1870.

КС-2-8

Палладийсодержащие мембраны для получения сверхчистого водорода из газовых смесей

Передистов Е.Ю., Буснюк А.О., Кузенов С.Р., Лившиц А.И.
Санкт-Петербургский государственный университет телекоммуникаций им. проф. М.А. Бонч-Бруевича, Санкт-Петербург, Россия

Мембраны, полученные из сплавов металлов 5-ой группы (V, Nb, Ta) могут быть существенно более производительными, чем широко применяемые для выделения сверхчистого водорода мембраны из сплавов палладия. Тем не менее недостаточная дуктильность ванадиевых сплавов, как правило, позволяет изготовить лишь небольшие (≈ 1 см^2) толстые (≈ 0.5 мм) плоские образцы, пригодные только для лабораторных исследований [1-4]. Для решения задач выделения чистого и сверхчистого водорода в интересах промышленности, практичней было бы использовать тонкостенные мембраны трубчатой формы. Трубчатые мембраны обладают рядом преимуществ, таких как большая поверхность для взаимодействия с газовыми смесями, что способствует увеличению скорости выделения водорода, а также более эффективное использование пространства в установках. Кроме того, мембраны трубчатой формы можно легче интегрировать в существующие технологические процессы, что делает их более подходящими для промышленных приложений [3].

Такие бесшовные тонкостенные безопорные трубчатые мембраны (рис. 1) из бинарных ОЦК сплавов V-Pd с тонким Pd-покрытием на внутренней и внешней сторонах и сварными переходами на нержавеющую сталь были изготовлены и испытаны в условиях, интересных потенциальному заказчику [3,5,6].

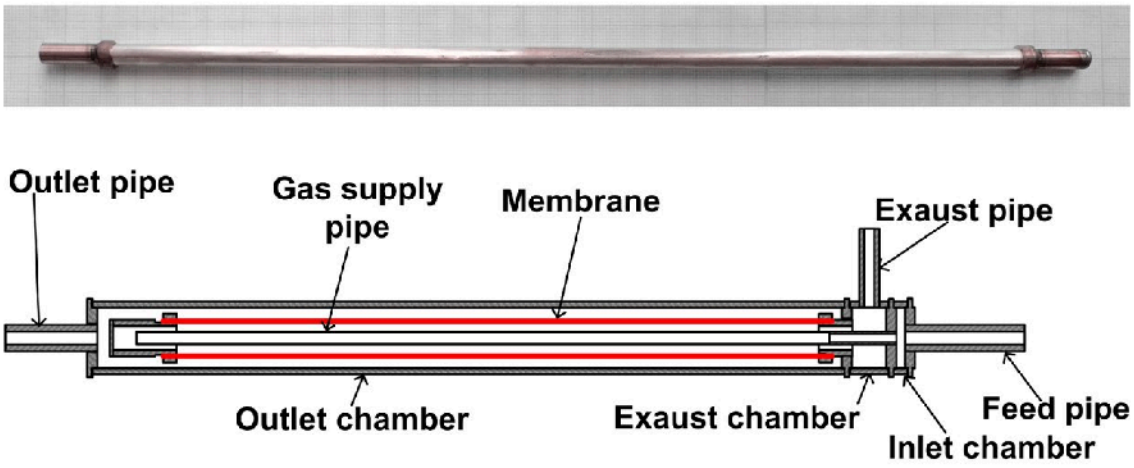


Рис. 1. Фотография мембраны из сплава V-5 Pd и схематичное изображение мембранного модуля

Для заданных параметров работы мембран (давление, температура и др.) подобраны оптимальное содержание легирующей добавки. Исследованы срок службы, выделение сверхчистого водорода из водород-содержащих газовых смесей в заданных условиях (рис. 2). Экспериментальным путем определено влияние углеродсодержащих

газов CH_4, CO и CO_2 на производительность мембран из ОЦК сплавов V-Pd, оценена обратимость снижения производительности мембраны после «зауглероживания» поверхности.

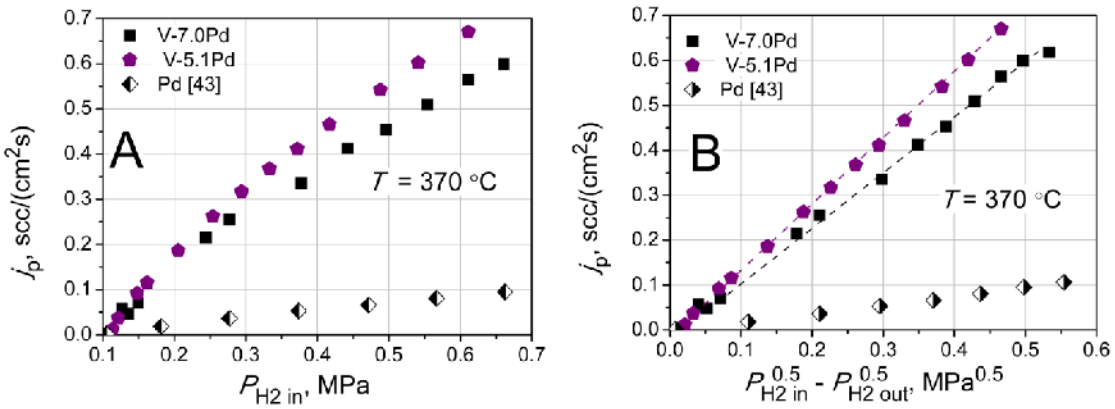


Рис 2. Зависимость плотности проникающего потока H_2 через мембраны, изготовленные из сплавов V-7.0 Pd и V-5.1 Pd, а также из чистого Pd при T = 370 °C и выходном давлении H_2 P_{out} = 0.103 Па от входного давления водорода, P_{in}, и разности $\sqrt{P_{inH2}} - \sqrt{P_{out\ H2}}$.

В результате проведенных исследований была разработана методология для масштабирования производства этих мембран, что открывает новые возможности для их применения в различных отраслях, таких как энергетика, химическая промышленность и нефтехимия.

Литература:

[1] Dolan M. D., Viano D. M., Langley M. J., Lamb K. E. Tubular vanadium membranes for hydrogen purification // J. Membr. Sci. – 2018. – V.549. – P.306–311.
[2] T.S. Moss, N.M. Peachey, R.C. Show, R.C. Dye, Multilayer metal membranes for hydrogen separation, Int. J. Hydrogen Energy – 23 – 1998– V.99 – P.106.
[3] Alimov V.N., Bobylev I.V., Busnyuk A.O., Notkin M.E., Peredistov E.Yu., Livshits A.I. // Hydrogen transport through the tubular membranes of V-Pd alloys: permeation, diffusion, surface processes and WGS mixture test of membrane assembly. J. Membr. Sci. – 2018 – V.549 – P.428-437.
[4] Dolan M.D., Viano D.M., Lamb K.E. Tubular vanadium membranes for hydrogen purification // J. Membr. Sci. – 2018 – V.549 – P.306-311.
[5] Alimov V.N., Busnyuk A.O., Notkin M.E., Livshits A.I., Hydrogen transport by group 5 metals: achieving the maximal flux density through a vanadium membrane // Tech. Phys. Lett. – 2014 – V.40 – P.228–230.
[6] Alimov V.N., Bobylev I.V., Busnyuk A.O., Kolgatin S.N., Kuzenov S.R., Peredistov E.Yu., Livshits A.I., Extraction of ultrapure hydrogen with V-alloy membranes: from laboratory studies to practical applicationS // Int. J. Hydrogen Energy – 43 – 2018 – V.29 – P.13318-13327.

КС-2-9

Перспективы «безлигандного» палладиевого катализа в реакциях сочетания арилгалогенидов

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

Двух – и трехкомпонентные реакции сочетания арилгалогенидов с различными нуклеофилами (алкенами, алкинами, аренами, элементорганическими соединениями) представляют собой одну из наиболее динамично развивающихся областей палладиевого катализа [1]. Причиной этого является широчайший спектр вовлекаемых в реакции сочетания субстратов с получением с высокой селективностью современных продуктов тонкого органического синтеза (в первую очередь, фармацевтических и биологически активных препаратов, а также материалов с заданными свойствами) [2]. При этом основным направлением развития синтетического потенциала таких реакций является разработка каталитических систем, содержащих добавки сложных органических лигандов (в первую очередь, фосфиновых, азотсодержащих и карбеновых), введение которых, помимо очевидного увеличения затрат, связанных с увеличением числа компонентов реакционных систем, влечет за собой дополнительное усложнение экспериментальных процедур, связанных с необходимой в таких случаях подготовкой реагентов (удаление следов влаги и кислорода воздуха). В контексте ужесточения требований к современным технологическим процессам с точки зрения подходов «зеленой» атом-эффективной химии такой подход не является оптимальным [3].

В литературе многократно показано, что получение продуктов двух- и трехкомпонентных реакций сочетания арилгалогенидов возможно с использованием относительно простых соединений палладия без введения добавок сложных органических лигандов [4]. При этом в ходе оптимизации таких «безлигандных» каталитических систем зачастую удается достичь высоких значений выхода продукта, числа и частоты оборотов катализатора и других практически важных параметров, что свидетельствует о высоком потенциале практического применения «безлигандного» палладиевого катализа в реакциях сочетания. При этом наиболее рациональным путем для определения стратегии оптимизации каталитических систем является установление фундаментальных основ их функционирования.

В докладе представлены примеры кинетических исследований, с помощью которых были установлены принципиальные закономерности функционирования «безлигандных» палладиевых каталитических систем, включая механизмы формирования и дезактивации каталитически активных частиц, в синтетически важных двухкомпонентных реакциях сочетания арилгалогенидов с алкенами, арилборными кислотами, алкинами. Кроме того, для трехкомпонентных реакций сочетания

арилгалогенидов с различными реагентами, включая дизамещенные алкены, алкины и производные норборнена, показаны примеры развития комплексного кинетического подхода, разработанного и апробированного на примере двухкомпонентных реакций сочетания.

Благодарности: Работа выполнена по проекту создания новой лаборатории в рамках государственного задания в сфере научной деятельности Минобрнауки России (код темы: FZZE-2024-0004, соглашение № 075-03-2024-086).

Литература:

[1] Campeau L. C., Hazari N. // Organometallics. 2019. V. 38. P. 3–35.
[2] Farina V. // Org. Process Res. Dev. 2023. V. 42. P. 3442–3453.
[3] Osorio-Tejada J. L., Ferlin F., Vaccaro L., Hessel V. // Green Chem. 2023. V. 25. P. 9760–9778.
[4] Beletskaya I. P., Alonso F., Tyurin V. // Coord. Chem. Rev. 2019. V. 385. P. 137–173.

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

Информационный доклад
СД-1-1Т

Секция 1. Физико-химические основы катализа
СД-1-1 ÷ СД-1-9

Секция 2. Технологии производства катализаторов
СД-2-1 ÷ СД-2-20

Секция 3. Промышленные катализаторы и каталитические процессы
СД-3-1 ÷ СД-3-18

Секция 4. Перспективные катализаторы и каталитические процессы
СД-4-1 ÷ СД-4-89

СД-1Т

Роскатализ: база данных и анализ материалов конгресса

Зибарева И.В., Альперин Б.Л.
Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
zibareva@catalysis.ru

Наука о катализе – основа базовых междисциплинарных технологий, обеспечивающих экономическое развитие современного индустриального мира [1,2]. Текущее состояние и перспективы фундаментального и прикладного катализа постоянно обсуждаются на множестве международных и национальных форумов. В России крупнейшим из них является регулярно проводимый Российский конгресс по катализу – *Роскатализ*, пятый из которых состоится в 2025 г.

Научная программа конгресса (табл. 1) включает 4 основные тематические секции: физико-химические основы катализа; научные основы производства катализаторов; перспективные каталитические процессы; промышленные катализаторы и процессы. Сателлитные мероприятия охватывают дополнительные темы: малотоннажная химия, образование и катализ, т. д.

Таблица 1. Тематические секции и сателлитные мероприятия *Роскатализа*

Хроногеолокация			Секции	Сателлитные мероприятия		
				симпозиумы	круглые столы	молодежные школы
I	2011	Москва	4	2	1	–
II	2014	Самара	4	2	1	–
III	2017	Н. Новгород	4	–	2	1
IV	2021	Казань	4	–	3	1

Материалы *Роскатализа* – уникальный источник научной информации. Сохранение последней, как части мировой культуры [3], входит в базовые интересы человечества [4]. В связи с этим материалы всех конгрессов собраны в специально созданной в ИК СО РАН базе данных (БД) [5]. Помимо собственно научных материалов – сборников тезисов, БД содержит сведения о программах, авторах и организациях, и позволяет проводить поиск по названиям докладов, рефератам, авторам, и др.

На основе БД получена библиометрическая статистика четырех первых конгрессов, характеризующая масштаб *Роскатализа*: всего представлено > 1.9 тыс. докладов (от 426 на третьем до 580 на первом), из которых 32 пленарных, 64 ключевых, 750 устных, 870 стендовых, и 253 заочных (рис. 1, табл. 2). Авторов докладов ~3.5 тыс. из ~420 организаций 38 стран (табл. 3 и 4).

Таблица 2. Распределение докладов по типам

Роскатализ	Доклады					
	пленарные	ключевые	устные	стендовые	заочные	**всего**
I	7	22	202	349	–	**580**
II	6	24	194	157	139	**520**
III	9	9	186	222	–	**426**
IV	10	9	171	142	114	**446**

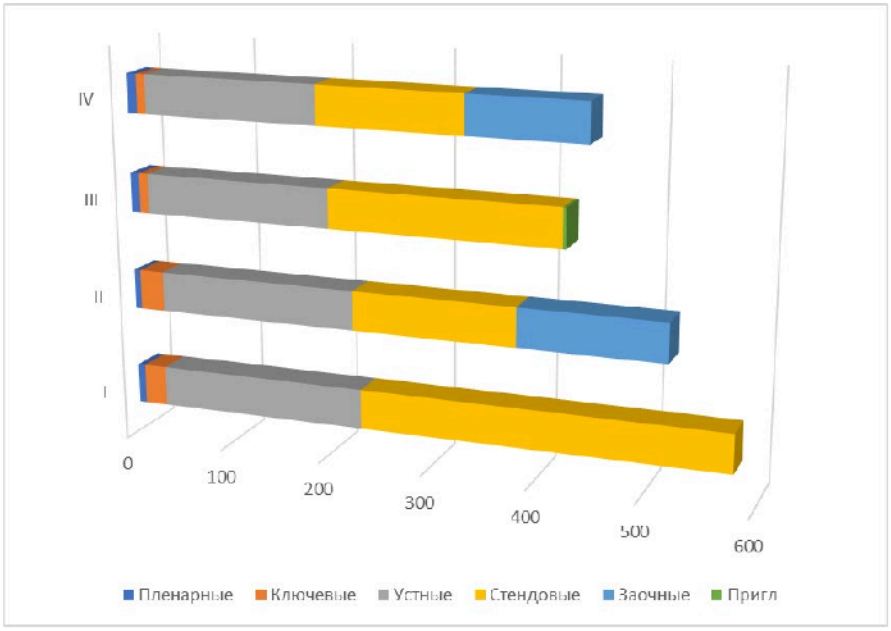


Рис. 1. Распределение докладов по типам

Таблица 3. Наиболее активные организации [a]

Организация	Количество докладов
Институт катализа СО РАН	434
Московский государственный университет	200
Новосибирский государственный университет	159
Институт нефтехимического синтеза РАН	134

[a] Более 100 докладов.

Таблица 4. Наиболее активные авторы [a]

Автор	Количество докладов	Автор	Количество докладов
Максимов А. Л.	41	Ламберов А. А.	29
Пармон В. Н.	41	Матвеева В. Г.	29
Бухтияров В. И.	39	Просвирин И. П.	28
Белый А. С.	36	Сульман Э. М.	28
Исмагилов З. Р.	33	Лунин В. В.	27

[a] Более 25 докладов.

Благодарности: Авторы благодарны М. С. Суворовой за предоставленные материалы и МОН РФ за финансовую поддержку в рамках государственного задания ИК СО РАН (проект FWUR-2024-0034).

Литература:

[1] J. Hagen, Industrial Catalysis: A Practical Approach, Wiley, 2015. https://doi.org/10.1002/9783527684624
[2] Science and Technology Roadmap on Catalysis for Europe, European Cluster for Catalysis, 2024. URL: www.catalysiscluster.eu
[3] L. Kovác, Science, an essential part of culture, EMBO Reports, 2006, 7, 128–132. https://doi.org/10.1038/sj.embor.7400632
[4] 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
[5] Доклады Российских Конгрессов по Катализу. URL: https://biblhelper.catalysis.ru/ru/public/conferences/RusCat

СД-1-1

Исследование активных центров катализаторов селективного окисления спиртов на основе оксидов молибдена, нанесенных на TiO_2

Айдаков Е.Е.[1,2,3], Сараев А.А.[1,2,3], Яшник С.А.[3], Каичев В.В.[3]
1 – ЦКП «СКИФ», Новосибирск, Россия
2 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия
3 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
e.ajdakov@g.nsu.ru

Одним из широко используемых методов получения альдегидов и карбоновых кислот является селективное окисление спиртов с использованием гетерогенных катализаторов. Несмотря на успешное применение этого подхода, некоторые фундаментальные факторы, влияющие на активность и селективность каталитической реакции, остаются малоизученными из-за многокомпонентной природы катализаторов или трансформации активных центров в ходе реакции. Так, например, катализаторы на основе оксидов молибдена являются перспективными для использования в процессах селективного окисления спиртов вследствие их высокой селективности по отношению к альдегидам при температурах 150-200°C [1]. Однако для успешного внедрения их в промышленность, необходимо получить фундаментальные представления о процессе. В качестве объекта исследований выбраны катализаторы на основе нанесенных оксидов молибдена на диоксид титана TiO_2, которые являются наиболее перспективными для селективного окисления спиртов [1].

Для определения механизма реакции структура и состав катализатора $MoOx/TiO_2$ были охарактеризованы с помощью рентгеноструктурного анализа, электронной микроскопии, промежуточные состояния активных центров и интермедиаты реакции были определены с помощью *in situ* инфракрасной спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и *in situ*/*operando* рентгеновской абсорбционной спектроскопии. Также в работе было исследовано влияние температуры и соотношения реагентов на активность катализатора, и проведено сравнение каталитической активности образцов с различным содержанием оксида молибдена. По результатам исследования предложен механизм реакции.

Благодарности: Работа была выполнена в рамках Государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации для ЦКП ""СКИФ"" ИК СО РАН (FWUR-2024-0042).

Литература:

[1] C. Caro, K. Thirunavukkarasu, M. Anilkumar, N. R. Shiju, G. Rothenberg, Advanced synthesis & catalysis, 354(7) (2012) 1327-1336

СД-1-2

Влияние прекурсора Ni на каталитические свойства триметаллических катализаторов селективного гидрирования диенов, входящих в состав БКК

Анашкин Ю.В., Шелдаисов-Мещеряков А.А., Баянов В.А., Гусева А.И., Пимерзин А.А.
Газпром нефть, Санкт-Петербург, Россия
Anashkin.YuV@gazprom-neft.ru

Объём переработки нефти на территории Российской Федерации в 2023 году вырос на 1,2 % в сравнении с 2022 годом, рост производства автомобильных бензинов составил 3,1%, а глубина переработки нефти достигла 84,1% [1], а на являющимися наиболее передовыми нефтеперерабатывающих заводах ПАО “Газпром нефть” (МНПЗ и ОНПЗ) - достигнет практически 100% в ближайшие годы [2]. Столь высокие показатели возможны благодаря введению в эксплуатацию новых установок вторичных процессов переработки нефти, в частности, каталитического крекинга. Получаемый в ходе процесса продукт – высокооктановый бензин каталитического крекинга (БКК) – ввиду особенностей его химического состава нельзя напрямую использовать в качестве компонента товарного бензина, требуется направлять его на дальнейшую переработку на установках гидроочистки (ГО), которая, в свою очередь, может приводить к потере октанового числа (ОЧ) за счет сопутствующего гидрирования непредельных углеводородов. Согласно наиболее распространённой в РФ и мире технологии гидроочистки БКК (ГО БКК), достижение низких потерь ОЧ при глубокой степени обессеривания реализуется благодаря следующим последовательно протекающим процессам: на первом этапе БКК направляется в реактор предварительной гидроочистки, в котором происходит гидрирование диенов, а также изомеризация положения двойной связи в олефинах вглубь молекулы и конверсия легких меркаптанов и сульфидов в высококипящие сернистые соединения; на втором этапе БКК направляется на блок гидроочистки, представленный двумя последовательными реакторами. Необходимость в предварительном реакторе гидроочистки обусловлена несколькими причинами: во-первых, обладающие высокой реакционной способностью диены являются причиной преждевременного закоксовывания катализаторов, загруженных в последующие реакторы гидроочистки, и общего загрязнения аппаратуры процесса гидроочистки БКК; во-вторых, миграция двойной связи вглубь молекул олефинов способствует образованию более термодинамически стабильных соединений, которые в меньшей степени подвергаются гидрированию в процессе гидроочистки, поскольку терминальные алкены более реакционноспособны и обладают меньшим октановым числом, чем олефины с двойными связями, расположенными внутри молекул; в-третьих, преобразование легких меркаптанов и сульфидов в соединения серы с более высокой температурой кипения позволяет снизить содержание общей серы в легкой бензиновой фракции.

СД-1-2

В данной работе рассмотрено влияние коммерчески доступных прекурсоров Ni на активность и селективность катализатора селективного гидрирования диенов, входящих в состав модельного БКК. Каталитические тесты образцов проведены в проточной установке с микрореактором. Для определения физико-химических характеристик катализаторов использованы следующие методы: рентгеновская флуоресцентная спектроскопия, низкотемпературная адсорбция-десорбция азота, термопрограммируемое восстановление и термопрограммируемая десорбция аммиака. На основании полученных результатов сформированы рекомендации по синтезу катализаторов селективного гидрирования диенов на основе оптимального прекурсора Ni с учетом себестоимости и каталитических свойств готового продукта.

Литература:

[1] Нефтепереработка в РФ в 2023 году выросла на 1,2% - до 275 млн тонн // Интерфакс. 06.02.2024. URL: https://www.interfax.ru/business/944803/ (дата обращения: 08.04.2024).
[2] «Газпром нефть » в 2022 г увеличит переработку нефти до рекордных 41 млн т // Общественно-деловой научный журнал Энергетическая политика. 08.09.2022. URL : https://energypolicy.ru/gazprom-neft-v-2022g-uvelichit-pererabotku-nefti-do-rekordnyh-41-mln-t/novosti/2022/11/08/ (дата обращения: 08.04.24).

СД-1-3

Особенности катализа Ni(0)/Ni(II) и Ni(I)/Ni(III) системами для реакций образования связи углерод-углерод и углерод-гетероатом

Астахов А.В.[1,2], Чернышев В.М.[1,2]
1 – Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, Новочеркасск, Россия
2 – Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия
astakhow@mail.ru

Применение никелевого катализа в органическом синтезе стало предметом широкого изучения в последние пятнадцать лет и в настоящее время является одним из наиболее интересных направлений в катализе. Окислительное присоединение арилгалогенидов к Ni(0) комплексам может происходить как по радикальным (с участием Ni(I) и Ni(III) форм), так и нерадикальным путям (с участием Ni(II) и Ni(IV) форм), и зависит от электронных свойств лиганда и реагирующего арена [1,2]. Разнообразие доступных состояний окисления никеля - Ni(0), Ni(I), Ni(II), Ni(III) и даже Ni(IV) - открывает широкие возможности для никелевого катализа сложных многостадийных превращений, но также вносит дополнительные сложности понимания механизмов и взаимосвязи структура/реакционная способность в реакциях комплексов никеля(0) с органогалидами.

В данном докладе сравниваются механизмы действия комплексов никеля в различных степенях окисления на стадиях окислительного присоединения и восстановительного элиминирования в реакциях кросс-сочетания с образованием связи углерод-углерод и углерод-гетероатом. Обсуждается влияние природы лиганда, металла и различных добавок на активность комплексов Ni/NHC в реакциях кросс-сочетания.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант 24-23-00607, https://rscf.ru/project/24-23-00607.

Литература:

[1] Pierson C. N., Hartwig J. F. // Nature Chemistry. **2024**, V. 16, p. 930–937. doi: 10.1038/s41557-024-01451-x.
[2] Greaves M. E., Johnson Humphrey E. L. B., Nelson D. J. // Catalysis Science & Technology. **2021**, V. 11, p. 2980-2996. doi: *10.1039/D1CY00374G*.

СД-1-4

Увеличение выхода водорода и синтез-газа за счет кинетического сопряжения стационарной реакции углекислотной конверсии метана и автоколебательной реакции окисления метана на никеле

Бычков В.Ю., Гордиенко Ю.А., Тюленин Ю.П., Корчак В.Н.
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия
yuagordienko@chph.ras.ru

Известно, что металлический Ni катализирует превращения метана в смесях CH_4-O_2 (окисление метана (ОМ)) и CH_4-CO_2 (углекислотная конверсия метана (УКМ)). Продуктами УКМ являются CO и H_2. Если УКМ всегда протекает в стационарном режиме, то ОМ может протекать в автоколебательном режиме. В данной работе было изучено совместное протекание процессов ОМ и УКМ при сохранении автоколебательного режима. Показано, что в определенных фазах колебаний концентрации H_2 и CO значительно превышают величины их концентраций в стационарном режиме для того же образца фольги Ni, что указывает на кинетическое сопряжение между реакциями ОМ и УКМ. Данный эффект наблюдали в интервале температур 575-700°C (см. рис. 1). При 625°C средняя величина концентрации H_2 возрастает с 1.2% (стационарный режим УКМ) до 16% (автоколебательный режим УКМ + ОМ). Показано также, что, когда реакции ОМ и УКМ совместно протекают в стационарном режиме, прироста концентрации H_2 не наблюдается. Предложено объяснение механизма обнаруженного явления.

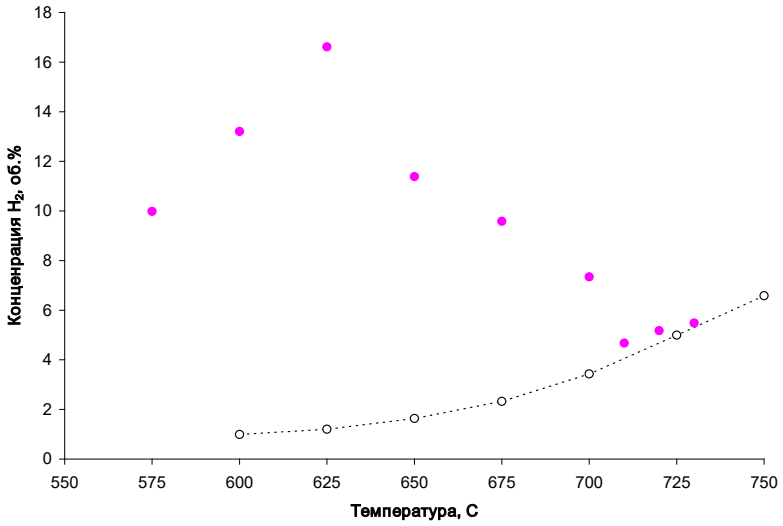


Рис. 1. Температурные зависимости стационарной концентрации H_2 в потоке смеси CH_4 : CO_2 = 1:1 (1) (пунктир) и средней за период концентрации H_2 в потоке смеси 48.25% CH_4 - 48.25% CO_2 – 3.5% O_2 в режиме колебаний (2)

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, грант № 24-23-00030.

СД-1-5

Повышение хемоселективности восстановительного гидроформилирования гексена-1 в микрофлюидном режиме

Еид М.Э.А.[1,3], Ненашева М.В.[2], Булгаков А.Н.[3], Солдатов А.В.[3], Горбунов Д.Н.[2], Гуда А.А.[3]

1 – Физический факультет, факультет естественных наук, Университет Танта, Танта, Египет

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

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

eid@sfedu.ru

В данном исследовании изучено влияние параметров проточной системы на реакцию восстановительного гидроформилирования гексена-1 с использованием катализатора Rh/NR_3 в присутствии различных лигандов для повышения выхода и селективности. Эффективный массо- и теплоперенос в потоке капель газ/жидкость продемонстрировали значительное улучшение кинетики реакции и позволили четко контролировать течение процесса гидроформилирования. Оптимизация физико-химических параметров, таких как температура, давление и скорость газовой и жидкой фаз, позволила определить оптимальные параметры для достижения высокой хемоселективности при температуре 90 °C (Рис. 1) и повышенном давлении 20..50 бар. Микрофлюидная капельная система обеспечила увеличение выхода спирта (Таблица 1) по сравнению с классическим экспериментом в автоклаве. Помимо этого, микрофлюидная технология позволила сэкономить время и реагенты при изучении множества параметров в процессе оптимизации. Другим преимуществом выступает возможность применения *in situ* спектральной диагностики с использованием ЯМР и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) для отслеживания процессов в ходе реакции (Рис. 2). Эти выводы подчеркивают потенциал микрофлюидной технологии для обширного исследования при масштабировании промышленно значимых реакций, а также демонстрируют возможность их применение в химической технологии.

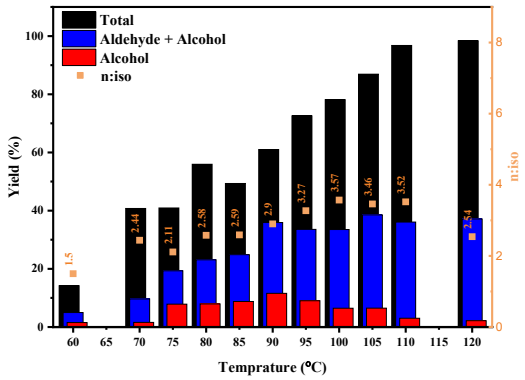


Рис. 1. Влияние температуры на выход спирта, альдегида, общее количество и соотношение н:изо продуктов для реакционной смеси при давлении 45 бар в течение 14 минут.

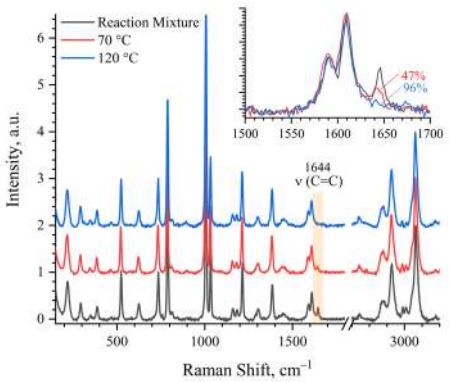


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния, измеренные ex situ.
На вставке показано уменьшение интенсивности в области колебания (C=C).

СД-1-5

Таблица 1. Сравнение экспериментов в автоклаве и микрофлюидике в реакции восстановительного гидроформилирования гексена-1.

Реактор	Давление (бар)	Время (мин)	Конверсия (%)	Выход (альдегид) (%)	Выход (спирт) (%)	Соотношение н:изо продуктов
Автоклав	45	13	53	24	3	3.0
Микро-флюидика	45	13	61	24	12	2.9
Автоклав	50	43	99	22	34	2.5
Микро-флюидика	50	43	96	12	63	2.5

СД-1-6

Исследование теплообмена при натекании струи водорода на каталитическую поверхность

Леманов В., Лукашов В., Федоренко В., Шаров К.
Институт теплофизики СО РАН им С.С. Кутателадзе, Новосибирск, Россия
lemanov@itp.nsc.ru

Каталитические материалы, нанесённые на твердую поверхность, обладают способностью оказывать влияние и на устойчивость горения внутри объёма газовой фазы [1]. Оценки влияния динамики течения на особенности кинетики каталитического окисления водорода выходят на первый план при анализе систем пассивной защиты атомных станций [2]. В настоящее время широко используется метод управления процессами горения струи газообразного топлива с использованием когерентных структур [3]. В данной работе предлагается дальнейшее развитие этого подхода при взаимодействии струи смесевого топлива, содержащего водород, со стенкой, покрытой слоем катализатора.

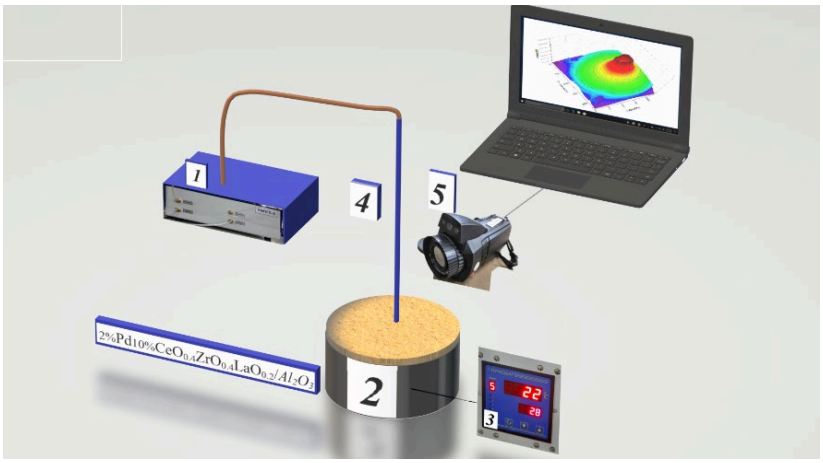


Рис. 1. Схема эксперимента: 1– генератор газовых смесей УФПГС-2, 2– пластина с каталитической поверхностью, 3 – управление нагревателем, 4 – трубка с топливной смесью, 5- тепловизор

В опытах струя топлива истекала из трубки с внутренним диаметром d=2r=3мм длиной l=1 м (l/d=333) в неподвижный воздух и натекала под углом 90° на нагретую пластину диаметром 100 мм и толщиной 3 мм с температурой пластины Tw=const=40…300C. Материал пластины – нержавеющая сталь. Расстояние от трубки до преграды устанавливалось в диапазоне h=9…60 мм (h/d=3…20). Число Рейнольдса (Re=Ud/v) определялось по среднерасходной скорости U, диаметру трубки d и кинематической вязкости топливной смеси v при комнатной температуре. В качестве топлива использована смесь водорода с аргоном, водородо - воздушная смесь и чистый водород. Катализатор, используемый для формирования покрытия на металлическом диске, представляет собой гамма-оксид алюминия, модифицированный редкоземельными металлами и содержащий активный каталитический компонент палладий (Pd), имеет сложный состав в виде формулы 2%Pd/10%CeO0,4ZrO0,4LaO0,2/Al2O3.

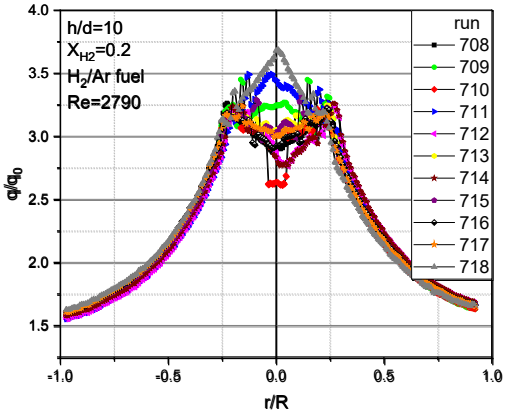


Рис. 2. Распределение плотности тепловых потоков на поверхности катализатора в режиме ламинарно - турбулентного перехода для разных моментов времени

Струя, распространяющаяся в воздушное пространство, истекала из длинной трубки при ламинарном, переходном и турбулентном режимах течения (Re=1500-4000). Режим ламинарно-турбулентного перехода в трубке характеризуется перемежаемым характером течения струи, в результате которого происходит образование крупномасштабных когерентных структур размером 20-30 d [4]. Для этого режима на рисунке 2 представлены относительные значения плотности тепловых потоков q/q_0 при гетерогенном каталитическом окислении водорода (q_0 – без подачи H_2, 708-718 – кадры тепловизора в разные моменты времени). Как видно фиксируются большие локальные градиенты q/q_0 по пространству. На поверхности катализатора с точки зрения приложений обнаружено существование различных распределений q в переходном режиме течения при небольшом изменении числа Re. Первый режим - с максимальными пульсациями температуры в области точки торможения, второй режим – с наибольшим интегральным повышением флуктуации температуры по всей площади катализатора. Наименьшие значения флуктуации температуры получены для ламинарного режима, более существенные для турбулентного режима при низких числах Рейнольдса. Наибольшие пульсации температуры (до 15%) обнаружены в режиме ламинарно-турбулентного перехода. Поученные результаты могут быть полезными при расчете нестационарного теплообмена на каталитических поверхностях при переходных значениях чисел Рейнольдса.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, грант № 075-15-2020-806.

Литература:

[1] Troshin K. Y., Rubtsov N. M., Tsvetkov G. I., Chernysh V. I. // Rus. J. Phys. Chem. B. 2022. V.16. P.39–46.
[2] Rubtsov N.M., Seplyarskii B.S., Alymov M.I. Initiation and Flame Propagation in Combustion of Gases and Pyrophoric Metal Nanostructures; Springer Int.P.: Germany. 2021.
[3] Renard P.H., Thevenin D., Rolon J.C., Candel S. // Prog Energy Combust Sci. 2000. V.26. P.225–282.
[4] Lemanov V.V., Lukashov V.V., Abdrakhmanov R., Arbuzov V.A., Dubnishchev Y.N., Sharov K.A. // Combust. Explos. Shock Waves. 2018. V. 54. P. 255–263.

СД-1-7

Использование подходов *ex situ* РФЭС и *in situ* рентгеновской дифракции для сопоставления свойств серебросодержащих двойных оксидов в низкотемпературном окислении CO

Метальникова В.М., Свинцицкий Д.А., Черепанова С.В., Боронин А.И.
Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
vmetal@catalysis.ru

Катализаторы на основе оксидов переходных металлов широко применяются в области окислительного катализа [1] благодаря возможности модифицировать свойства активного кислорода за счет подбора структуро-образующих металлов, условий синтеза и пост-обработки. Это позволяет настраивать каталитические характеристики для осуществления различных реакций окислительного типа: сжигание C_xH_y, окисление CO, эпоксидирование олефинов и др. Интерес представляют смешанные оксиды со структурой типа делафоссит, описываемые составом ABO_2 (A=Ag, Cu; B=Ni, Mn, Fe и т.д.), для которых характерно: (1) наличие низко координированных A-центров, доступных для адсорбции, (2) развитая дефектная структура, (3) формирование интерфейсных структур при частичном или полном разложении исходных оксидов [2]. При наличии обширных исследований, посвященных синтезу смешанных оксидов и демонстрации их свойств, попытки установить взаимосвязь между окислительной активностью и особенностями структуры и поверхности предпринимались редко и несистематично.

Данная работа посвящена сопоставлению природы каталитической активности смешанных оксидов $AgFeO_2$ и $AgMnO_2$ в реакции низкотемпературного окисления CO. Серебросодержащие оксиды получены с помощью гидротермального синтеза или соосаждения в щелочной среде. С использованием метода рентгеновской дифракции установлено, что частицы со структурой делафоссита $AgFeO_2$ и креднерита $AgMnO_2$ обогащены характерными дефектами упаковки – микродвойниками. Каталитическая активность образцов изучена в реакции окисления CO в реакторе проточного типа. Показано, что $AgMnO_2$ демонстрировал каталитическую активность уже при комнатной температуре, T_{50} составила 30°C и $W_0 = 1.5 \cdot 10^{15}$ молекул/(м^2·с) [3]. Образец $AgFeO_2$ был значительно менее активен, T_{50} составила 95°C и $W_{40} = 7 \cdot 10^{14}$ молекул/(м^2·с) [4].

Исследование изменений в объеме и на поверхности частиц в условиях, близких к реальному катализу, дает информацию о природе каталитической активности материалов, что помогает определить стратегию наиболее перспективных подходов к модификации условий синтеза и пост-обработки смешанных оксидов с целью повышения их каталитической активности. Для регистрации возможных фазовых или структурных превращений в частицах $AgFeO_2$ и $AgMnO_2$, проведен анализ методом рентгеновской дифракции в режиме *in situ*: дифракционные картины образцов регистрировали непосредственно в момент обработки реакционной смесью $CO+O_2$ при температурах 25-600°C. Установлено, что структура оксида $AgFeO_2$ сохранялась вплоть

до 500°C. В случае оксида $AgMnO_2$ основная фаза креднерита сохранялась при 25-500°C, однако в диапазоне 100-150°C отмечено появление металлического серебра (~0.8 вес.%), количество которого уменьшалось с ростом температуры вплоть до полного исчезновения при 300°C. Дополнительно проведены эксперименты ТПВ-CO, где восстановление смешанных оксидов $AgFeO_2$ и $AgMnO_2$ происходило в две стадии с максимумами выделения CO_2 при 266 и 481°C в случае $AgFeO_2$ и при 246 и 291°C в случае $AgMnO_2$. Отметим, что для $AgMnO_2$ также наблюдали взаимодействие с CO в диапазоне 25-200°C, что связано с наличием реакционно-способного кислорода на поверхности частиц. Температурный диапазон извлечения такого кислорода коррелировал с диапазоном появления частиц Ag^0 по данным *in situ* дифракции ($CO+O_2$).

Дополнительно изучены химические состояния элементов на поверхности двойных оксидов с помощью метода РФЭС в режиме *ex situ*: образцы подвергались обработке в реакционной среде $CO+O_2$ в диапазоне 25-450°C. Для исходной поверхности смешанных оксидов основным состоянием серебра являлось Ag^{1+} с признаками присутствия высоко окисленной формы Ag^{2+}, вклад которого в случае $AgMnO_2$ заметно выше, чем на поверхности $AgFeO_2$. При взаимодействии оксидов с каталитической смесью в диапазоне 25-200°C окисленные состояния Ag^{1+} и Fe^{3+}/Mn^{3+} сохранялись, а вклад форм Ag^{2+} падал. Для $AgFeO_2$ в диапазоне 250-350°C отмечены признаки восстановления поверхности с появлением форм Ag^0 и Fe^{2+}. Однако при дальнейшем повышении температуры наблюдали реокисление таких форм. Это сопровождалось падением концентрации Ag/Fe (с 0.95 до 0.45), указывая на то, что при T>250°C поверхность двойного оксида модифицировалась за счет формирования аморфизованных форм FeO_x. В случае $AgMnO_2$ в результате *ex situ* обработок в $CO+O_2$ отмечены признаки окисления $Mn^{3+}\rightarrow Mn^{4+}$ при T>300°C. Учитывая сохранение поверхностных форм Ag^{1+} и появление частиц Ag^0 в экспериментах *in situ* дифракции, можно предположить обратимость перехода $Ag^{1+}\leftrightarrow Ag^0$ на поверхности $AgMnO_2$ непосредственно в реакционных условиях. При удалении смеси $CO+O_2$ на поверхности частиц сохранялось присутствие Mn^{4+}, тогда как состояние серебра возвращалось к Ag^{1+}. Обсуждается роль обнаруженных на поверхности $AgMnO_2$ форм Ag^{2+} в низкотемпературном окислении CO.

Полученные результаты указывали на прямую корреляцию между природой катионов B^{3+} в составе двойных оксидов $AgBO_2$, Ox-Red лабильностью серебра в составе и каталитической активностью в низкотемпературном окислении CO.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 23-73-10127.

Литература:

[1] Fechete I. et al. // Catalysis Today. 2012. V.189. P.2-27.
[2] Marquardt M.A. et al. // Thin Solid Films. 2006. V.496. P.146-156.
[3] Svintsitskiy D.A. et al. // Applied Catalysis A: General. 2023. V.661. P. 119244.
[4] Свинцицкий Д.А. и др. // Журнал структурной химии. 2022. Т.63. С. 1-14.

СД-1-8

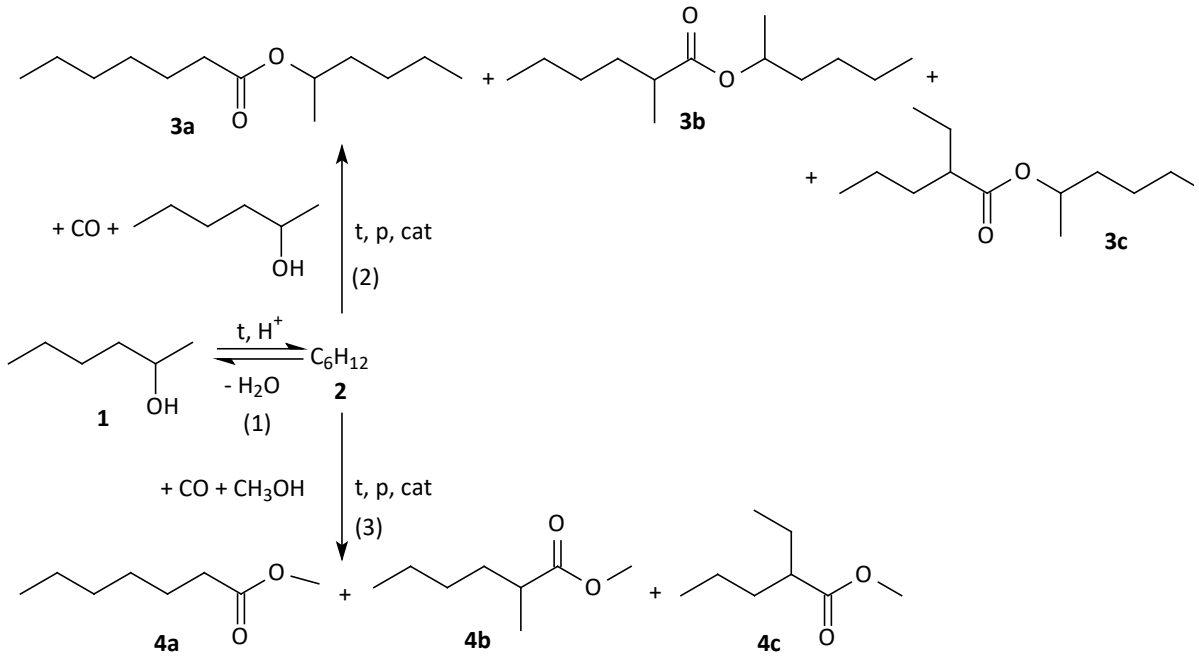
Влияние спиртов и растворителей на совмещенный в одном реакторе процесс дегидратации гексанола-2 и алкоксикарбонилирования гексенов

Севостьянова Н.Т., Баташев С.А.
Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого, Тула, Россия
sevostyanova.nt@gmail.com

Карбонилирование спиртов и алкоксикарбонилирование ненасыщенных соединений – основные пути синтеза сложных эфиров с использованием CO. В первом случае карбонилируют, в основном, метанол и этанол в присутствии гомогенных катализаторов – соединений Rh и Ir с добавками иодидов, поскольку непосредственно карбонилированию подвергаются не спирты, а алкилиодиды [1]. Во втором процессе в присутствии наиболее активных гомогенных систем на основе соединений Pd с органофосфиновыми и Н-кислотными промоторами образуются лишь изомерные сложные эфиры [2]. Алкоксикарбонилирование энергетически более предпочтительно, чем карбонилирование спиртов, однако некоторые спирты доступнее алкенов.

Ранее была установлена возможность реализации в одном реакторе дегидратации вторичных спиртов и изомеризующего алкоксикарбонилирования образующихся алкенов с преимущественным образованием сложных эфиров линейных карбоновых кислот [3]. Синтезы осуществляли в присутствии гомогенных каталитических систем, включающих палладиевый предшественник, дифосфин XANTPHOS и метансульфокислоту (MsOH). MsOH являлась катализатором дегидратации спиртов и сокатализатором алкоксикарбонилирования. В однореакторном процессе на основе гексанола-2 и CO (реакции (1), (2)) основным продуктом являлся **3a**, представляющий интерес для получения препаратов тестостерона [3]. Для повышения выходов гексенов в реакции (1) использовали добавки MsONa, при гидролизе которого *in situ* генерируются дополнительные количества MsOH за счет связывания молекул воды [3]. В данной работе с целью увеличения скорости алкоксикарбонилирования и выходов сложных эфиров однореакторный процесс вели с использованием одновременно гексанола-2 и метанола. Предполагалось, что основная часть гексанола-2 будет расходоваться в реакции (1), а метанол, более реакционно способный в алкоксикарбонилировании по сравнению с вторичными спиртами, будет участвовать в реакции (3). Процесс осуществляли при температуре 115 ^{o}C и общем давлении смеси CO – Ar 6,0 МПа (1:1) в среде толуола (наиболее предпочтительного растворителя для алкоксикарбонилирования) при катализе системой $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ – XANTPHOS – MsOH с добавками MsONa. Методика эксперимента описана в работе [3]. В результате опытов с варьированием концентрации спирта **1** (в отсутствие метанола) были получены экстремальные зависимости скоростей реакции (1) и образования эфиров **3a** (основной продукт), **3b**, **3c**. При увеличении концентрации метанола наблюдалось снижение

скоростей реакции (1) и образования эфиров **3a**, **3b**, **3c**, в то время как зависимости скоростей образования эфиров **4a**, **4b**, **4c** от концентрации метанола проходили через максимумы. Наибольшие селективности по сложным эфирам **3a**+**4a** (до 85,5%) были получены при соотношении гексанол-2:CH_3OH=1:1 (мол.)



В исследуемом процессе (реакции (1), (2)) в отсутствие метанола были апробированы бинарные смеси толуола с другими растворителями: тетрагидрофураном, 1,4-диоксаном, бутаноном и циклогексаном. Увеличение доли первых трех растворителей приводило к снижению выходов продуктов **3a**, **3b**, **3c**, практически не изменяя селективность по продукту **3a**, которая составляла 55–60%. Суммарный выход продуктов **3a**+**3b**+**3c** за 7 ч увеличился с 44% (в среде толуола) до 56,5% при соотношении циклогексан:толуол=3,52:5,23 (мол.). Селективность оставалась на уровне 58,5-59,4%. В этих опытах C_0(**1**)=0,500 моль/л, C_0(**1**):C($Pd(PPh_3)_2Cl_2$):C(XANTPHOS):C(MsOH):C(MsONa)=250:1:1,25:60:60, температура и давления CO и Ar были теми же, что указано выше. По-видимому, состав среды неоднозначно влияет на скорость и селективность предлагаемого однореакторного процесса дегидратации – алкоксикарбонилирования.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 22-23-00102, https://rscf.ru/project/22-23-00102/.

Литература:

[1] Севостьянова Н.Т., Баташев С.А. // Журнал прикладной химии. 2022. Т.95. С. 947-970.
[2] Севостьянова Н.Т., Баташев С.А. // Катализ в промышленности. 2023. Т.23. С. 37-55.
[3] Sevostyanova N.T., Batashev S.A., Rodionova A.S., Kozlenko D.K. // Tetrahedron. 2023. V. 146. 133653.

СД-1-9

Синтез и свойства палладиевых катализаторов гидрирования ацетилена, нанесенных на N-модифицированный углеродный материал Сибунит

Сырьева А.В.[1], Юрпалова Д.В.[1], Панафидин М.А.[2], Нартова А.В.[2], Горбунова О.В.[1]
1 – Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН, Омск, Россия
2 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
syrieva@ihcp.ru

Одним из актуальных направлений газохимии является переработка природного и попутного нефтяного газа в более ценные продукты, такие как этилен или компоненты моторных топлив. Данный процесс включает стадии окислительного пиролиза метана, гидрирования образующегося ацетилена в этилен и олигомеризации этилена с получением компонентов топлива [1]. Катализатором гидрирования, как правило, выступает нанесенный палладий, который имеет высокую активность, но недостаточную селективность. Для повышения селективности проводят модифицирование палладиевых центров, вводя в систему металл-модификатор, который изменяет электронные и геометрические свойства активных центров палладия. Улучшить характеристики катализатора также можно грамотным выбором носителя. Перспективными носителями палладиевых катализаторов выступают углеродные материалы (УМ), в частности, углеродный композит Сибунит. Особая привлекательность таких материалов связана с возможностью модификации поверхности гетероатомами, например, азотом [2]. Допирование УМ азотом можно использовать для формирования центров закрепления предшественников металлов на поверхности носителя, а также направленного регулирования дисперсности нанесенных частиц и электронного состояния активного компонента. В совокупности, оптимизация перечисленных параметров должна способствовать достижению высокой селективности реакции гидрирования ацетилена в этилен [3]. Целью данной работы являлось исследование процесса модифицирования углеродного материала Сибунит аммиаком и изучение влияния азота в структуре Сибунита на состояние нанесенного палладия и его каталитические свойства в реакции гидрирования ацетилена.

Для приготовления образцов катализаторов в качестве носителя использовали как исходный, так и предварительно окисленный раствором HNO_3 мезопористый углеродный материал Сибунит ($S_{уд}$ = 336 м^2/г, фр. 0,2-0,4 мм, прокален в N_2 при 1000°С). Допирование азотом осуществляли путем прокаливания Сибунита в токе аммиака при температурах 800, 900 и 1000°С (3 ч). Методом пропитки по влагоемкости на полученные образцы наносили палладий из водного раствора $Pd(NO_3)_2$, после чего катализаторы сушили на воздухе и восстанавливали в H_2 (300°С, 5 ч). Количество нанесенного палладия составляло 0,1 % масс. Удельную поверхность всех носителей определяли по одноточечному методу БЭТ, для некоторых образцов получали изотермы адсорбции-

десорбции азота при 77,4 К. Электронное состояние азота и палладия в поверхностном слое образцов исследовали методом РФЭС. Все катализаторы были испытаны в реакции гидрирования ацетилена (4 об.% C_2H_2 в H_2) в проточном режиме при T = 20 – 95°C.

Окислительная обработка, а также высокотемпературная обработка в аммиаке не приводит к значимому изменению текстурных характеристик Сибунита за исключением предварительно окисленного образца, обработанного в аммиаке при 1000°C. Для данного носителя были установлены следующие изменения параметров пористой структуры относительно исходного Сибунита: прирост объёма пор размером 20-60 нм, за счёт чего средний диаметр пор увеличился от 6,7 до 7,8 нм, а удельная поверхность уменьшилась от ~ 330 до ~ 290 $м^2$/г. Методом РФЭС впервые показано, что в ходе обработки Сибунита аммиаком происходит встраивание атомов азота в структуру Сибунита, что приводит к появлению на поверхности носителя пиридиновых, пиррольных групп, графитовых центров, а также окисленных форм азота. В случае неокисленного носителя увеличение температуры обработки в аммиаке сопровождается плавным увеличением содержания встроенного азота до ~ 1 ат.%. При использовании предварительно окисленного Сибунита общее содержание азота составляет 0,9–1,1 ат.% независимо от температуры прокаливания в NH_3, что может объясняться участием поверхностных кислородсодержащих групп и/или дефектов поверхности окисленного углеродного материала в процессе взаимодействия с аммиаком [4]. Установлено, что нанесение палладия на Сибунит, подвергнутый предварительному окислению и обработке в NH_3 при 1000°C, приводит к увеличению активности и селективности Pd/Сибунит катализатора в реакции гидрирования ацетилена в этилен. По данным РФЭС улучшение каталитических характеристик не связано с влиянием азота на электронное состояние палладия, а, в первую очередь, обусловлено увеличением доступности нанесённого палладия за счёт его локализации в более крупных порах N-модифицированного носителя.

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] Patent US8410015B2, USA. 2013.
[2] Suboch A.N., Podyacheva O.Y. // Energies. 2021. № 5. P. 151-165.
[3] Chesnokov V.V., Kriventsov V.V., Malykhin S.E., Svintsitskiy D.A., Podyacheva O.Y., Lisitsyn A.S., Richards R.M. // Diamond and Related Materials. 2018. V.89, №8. P. 67–73.
[4] Cao Y., Fu W., Ren Zh., Sui Zh., Zhou J., Luo J., Duan X., Zhou X. // AIChE Journal. 2020. V.66, №4. P. 35-46.

СД-2-1

Развитие метода механохимического сплавления для синтеза многокомпонентных сплавов катализаторов пиролиза (хлор)углеводородов

Бауман Ю.И.[1], Шивцов Д.М.[1,2], Потылицына А.Р.[1], Афонникова С.Д.[1], Попов А.А.[3], Шубин Ю.В.[2,3], Мишаков И.В.[1,2], Ведягин А.А.[1]

1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

2 – НГУ, Новосибирск, Россия

3 – Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск, Россия

bauman@catalysis.ru

Углеродные наноматериалы и композиты с их содержанием привлекают повышенное внимание. Большое разнообразие структурных и морфологических типов углерода, а также простота его функционализации, позволяют эффективно настраивать свойства материала для целевого применения. Широко распространённым способом синтеза УНМ является метод пиролиза углеводородного сырья различного состава на металлсодержащих катализаторах. В настоящее время, разработка более эффективных катализаторов пиролиза с высокой активностью и стабильностью является актуальной задачей в рамках развития отечественных технологий каталитической переработки природного и попутного газа.

В наших работах активно развивается подход к получению УНМ путём разложения углеводородов, в том числе хлорзамещенных, с использованием массивных металлов подгруппы железа и сплавов на их основе. При контакте реакционной смеси с массивными сплавами происходит их спонтанное разрушение (фрагментация) с образованием микродисперсных металлических частиц, катализирующих рост углеродных нитей. Данное явление характерно для изделий из металлов подгруппы железа, и носит название «углеродная эрозия» (в англ. литературе – Metal Dusting) [1].

В последнее время большую популярность среди учёных, ведущих разработки в области материаловедения и катализа, получила концепция многокомпонентных (высокоэнтропийных) сплавов. В отличие от традиционных сплавов, у высокоэнтропийных систем все составные компоненты являются основными, поскольку в неупорядоченном твердом растворе каждый из элементов системы имеет одинаковую вероятность присутствия в каком-либо из узлов кристаллической решетки. Данные системы представляют значительный интерес для различных областей современного материаловедения и каталитических приложений [2].

В большинстве случаев высокоэнтропийные сплавы получают плавлением материалов с последующей их кристаллизацией. Процесс механохимического сплавления (МХС) рассматривается как простой и эффективный способ, позволяющий получать порошки многокомпонентных сплавов, содержащих пять или более металлов [3]. Приготовление многокомпонентных сплавов методом МХС проходит в одну стадию

без образования отходов, поскольку не требует дополнительных операций, связанных с фильтрацией, отмывкой, прокалкой и т.д.

В докладе будут обсуждены возможности применения метода механохимического сплавления для получения сплавов, содержащих в своем составе 3 – 5 элементов. Обычно для синтеза многокомпонентных сплавов используют длительную обработку продолжительностью 10 - 20 часов. По предварительным данным, механохимическое сплавление Ni, Co, Fe и Cu порошков при ускорении мелющих тел $a \sim 80g$ в течение 20 мин позволяет получить однофазные [NiCoFe]Cu_x (x = 5-35 ат. %) твёрдые растворы на основе *гцк*-решётки никеля. Получаемые таким способом сплавы состоят из агломератов микронного размера (рис. 1)

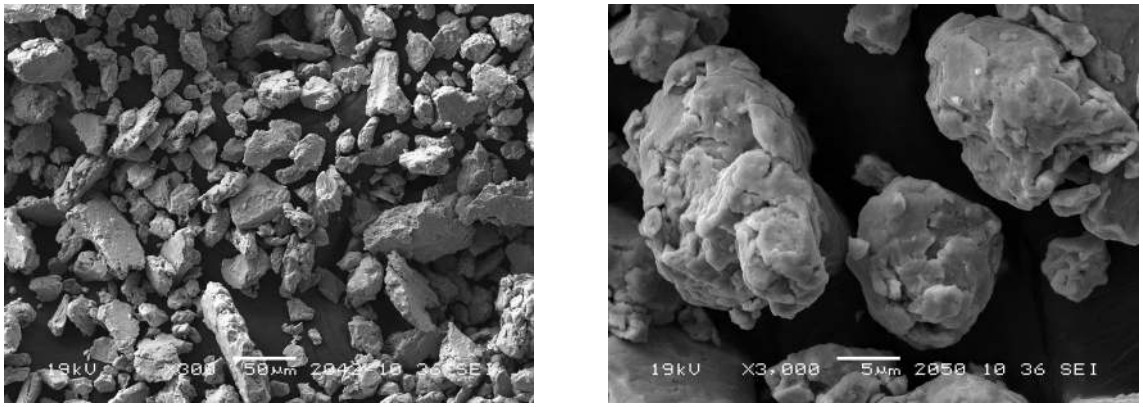


Рисунок 1. Снимки растровой электронной микроскопии эквимолярного сплава [NiCoFe]Cu, полученного методом МХС. Время сплавления – 20 мин.

В работе также будет рассмотрено влияние условий синтеза на каталитические свойства полученных образцов в процессе пиролиза углеводородов с получением волокнистых углеродных наноматериалов. Помимо этого, будут представлены и обсуждены морфологические особенности и текстурные характеристики углеродного продукта, полученного в результате разложения смеси предельных углеводородов C_2-C_4 на приготовленных катализаторах.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного заказа для Института катализа им. Борескова (проект FWUR-2024–0034).

Литература:

[1] Mishakov I.V., Bauman Y.I., Korneev D.V., Vedyagin A.A. // Topics in Catalysis. 2013. V.56. P.1026-1032.
[2] Rogachev A.S. // Physics of Metals and Metallography. 2020. V.121. P. 733–764.
[3] Xin Y., Li S., Qian Y., Zhu W., Yuan H., Jiang P., Guo R., Wang L. // ACS Catalysis. 2020. V.10. P. 11280−11306.

СД-2-2

Исследование системы M/γ-Al_2O_3 (M = Ni, Cu) в качестве сорбентов кислорода в процессе очистки газовых углеводородных смесей

Бородаевский М.М.[1,2], Дубинин Ю.В.[1], Яковлев В.А.[1]

1 – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», Новосибирск, Россия
2 – Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет», Новосибирск, Россия
mbm@catalysis.ru

На сегодняшний день важной задачей является эффективное использование добываемых горючих ископаемых. В частности, это касается использования сухого отбензиненного газа (СОГ), продукта низкотемпературной переработки попутного нефтяного газа (ПНГ), использование которого сильно осложнено большим количеством примесных компонентов. Транспортировка газовых смесей по магистральным трубопроводам страны регулируется рядом нормативным документов, что существенно осложняет процесс доставки СОГ до целевого потребителя. Одним из важнейших параметров транспортируемой смеси является содержание в ней кислорода, которое не должно превышать 0.02 об % [1], из-за чего очистка газовых углеводородных смесей является важной задачей.

На сегодняшний день наиболее распространенным подходом к её решению является использование процесса каталитического окисления, протекающего при 300 °C в присутствие палладиевых катализаторов [2]. Однако необходимость очистки больших потоков газа приводит к высоким затратам электроэнергии. Более энергоэффективным процессом является использование твердых сорбентов, способных улавливать кислород при комнатной температуре и нуждающихся лишь в недлительном нагревании в восстановительной среде для полной регенерации. Энергетический выигрыш достигается за счет необходимости нагревания меньших потоков газа-восстановителя до меньших температур.

В качестве активного компонента сорбентов были выбраны переходные металлы (M = Ni, Cu), что связано с их низкой стоимостью и быстрой скоростью улавливания кислорода при комнатной температуре [3]. В качестве носителя был выбран γ-Al_2O_3 ввиду его хорошей формуемости, высокой химической и физической инертности, что делает его удобным для использования в промышленности [4]. Важной особенностью выбранного носителя, является образование сильной связи активного компонента, что проявляется в образовании шпинельных структур и значительном увеличении температуры восстановления [5]. Данный фактор может негативно влиять на эффективность использования получаемых сорбентов в целевом процессе. Сила

взаимодействия металла с носителем может быть ограничена путем варьирования химического состава сорбента [6], а также путем подбора подходящей стадии термической обработки в ходе синтеза [7].

Таким образом, в ходе данной работы методами пропитки и соосаждения была синтезирована серия сорбентов $M/\gamma\text{-}Al_2O_3$, в которых варьировалось содержание активного компонента, а также стадия термической обработки (прокалка на воздухе и прямое восстановление в токе H_2). Также методом пропитки по влагоёмкости была синтезирована серия сорбентов состава $Ni\text{-}Cu/\gamma\text{-}Al_2O_3$. Полученные образцы были исследованы и комплексом физико-химических методов (РФА, низкотемпературная адсорбция-десорбция азота, ПЭМ, ТПВ-H_2, импульсная хемосорбция H_2, O_2) с целью изучения состояния частиц активного компонента на поверхности носителя. Также была исследования стабильность полученных образцов к многократному окислению и восстановлению в условиях проточной системы.

Благодарность: Работа поддержана грантом Министерства науки и высшего образования РФ на проведение крупных научных проектов по приоритетным направлениям научно-технологического развития (проект №075-15-2024-646).

Литература:

[1] СТО Газпром 089-2010 Издание официальное Газ горючий природный, поставляемые и транспортируемый по магистральным газопроводам. Технические условия. Взамен ОСТ 51.40-93; Введен 25.10.2010. Москва: «Газпром экспо», 2011. 19 с.
[2] Jones, R., McIntush, K.E., Wallace, C.B. Oxygen Removal from Natural Gas Systems // Laurance Reid Gas Conditioning Conference. 20 - 23 февраля 2011 г. – Норман, 2011. – С. 1-15.
[3] Müller J. A Study of the Oxygen Adsorption on Nickel // J. Catal. - 1966 - Т. 6 - №1 - С. 50–56.
[4] Trueba M., Trasatti S. γ-Al2O3 as a Support for Catalysts: A Review of Fundamental Aspects // Eur. J. Inorg. Chem. – 2005 – Том 17 – С. 3393-3403.
[5] Li C., Chen Y.-W. Temperature-programmed-reduction studies of nickel oxide/alumina catalysts: effects of the preparation method // Thermochemica Acta – 1995 – №256 – С. 457-465.
[6] Huang J., Liu W., Hu W., Metcalfe I., Yang Y., Liu B. Phase interactions in Ni-Cu-Al2O3 mixed oxide oxygen carriers for chemical looping combustion // Applied Energy – 2019 – №236 – С. 635-647.
[7] Bartholomew C.H., Farrauto' R.J. Chemistry of Nickel-Alumina Catalysts // Journal of catalysis – 1976 – № 45 – С. 41–53.

СД-2-3

Условия гидратации продуктов термохимической активации гиббсита для получения байерита

Вдовиченко В.А.[1,2], Воробьева Е.Е.[1,2], Почтарь А.А.[1,2], Петров И.Ю.[1,2], Лысиков А.И.[1,2], Пархомчук Е.В.[1,2]

1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

2 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

vdovichenko@catalysis.ru

Технология производства гидроксидов алюминия (ГА) для получения катализаторов, основанная на быстрой термохимической активации (ТХА) гиббсита, получила большое распространение на территории Российской Федерации [1]. Дегидратация при быстром нагревании устойчивой кристаллической структуры в неравновесных условиях приводит к формированию метастабильных твёрдых фаз, обладающих повышенной поверхностной энергией и реакционной способностью. Продукт ТХА (флаш-продукт) представляет собой не промежуточное соединение реакции дегидратации, а качественно новое состояние алюмооксидной системы, которое может сохраняться длительное время.

Отличительной особенностью продукта ТХА является его способность гидратироваться и переходить в устойчивое кристаллическое состояние, что обуславливает возможность получения гидроксидов алюминия – предшественников каталитически активных оксидов алюминия.

Среди ГА, помимо псевдобемита и бемита, особе место занимает байерит, дегидратация которого позволяет получать катализаторы кислотно-основных гетерогенных реакций. Для получения таких ГА можно использовать либо растворение гиббсита с последующим осаждением, либо гидратацию продуктов ТХА гиббсита [3]. Считается, что использование традиционных условий переосаждения гиббсита (pH > 10 и T < 60 ^{o}C) во время гидратации продукта ТХА может изменить фазовое состояние конечного продукта. В ряде случаев это приводит к образованию гиббсита, который при нагревании дегидратируется с получением примеси χ-оксида алюминия [4]. Так, гидратацией продукта ТХА при pH = 12, τ = 24 ч и T = 50 ^{o}C с последующим прокаливанием был получен оксид алюминия с содержанием нежелательной χ-фазы 31 % (см. рис. 1).

В данной работе проведен подбор условий гидратации аморфного продукта ТХА (Al_2O_3·0,40H_2O) с целью получения предшественника оксида алюминия с преобладанием байеритной фазы (более 60%). В рамках работы были проварьированы: температура (25-90 ^{o}C с шагом 25 ^{o}C), время (от 2 до 168 часов), pH (8-12 с шагом 2), источник среды (аммиак, аммиачный буфер), соотношение твердых и жидких фаз (Т/Ж = 1:3 – 1:7 с шагом 0,2).

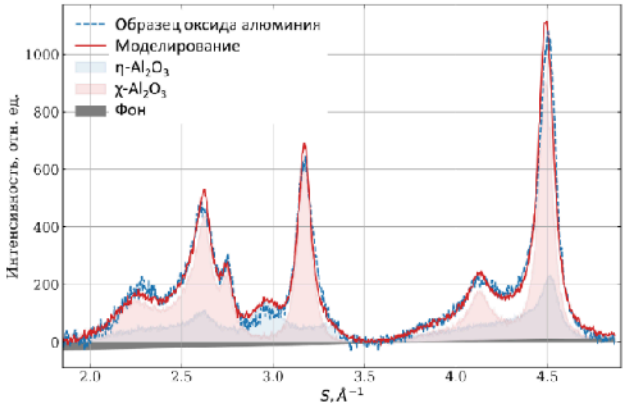


Рис. 1. Порошковая дифрактограмма образца оксида алюминиям (31% χ-Al_2O_3 и 69% η-Al_2O_3). По оси абсцисс отложен модуль вектора рассеяния в обратном пространстве

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

Литература:

[1] Данилевич В.В., Лахмостов В.С., Захаров В.П., Танашев Ю.Ю., Соколов Д.Н.1, Исупова Л.А.1, Пармон В.Н. // Катализ в промышленности. 2016. Т. 16. С. 13-28.
[2] Тагандурдыева Н., Нараев В.Н., Постнов А.Ю., Мальцева Н.В. // Известия СПбГТИ(ТУ). 2020. № 53(79). С. 17-22
[3] Дзисько В.А., Карнаулов А.П., Тарасова Д.В.. Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов. Новосибирск: Наука, 1978.
[4] Баянов В.А., Гизетдинова А.Ф., Вишневская А.Л., Тагандурдыева Н.А., Клейменов А.В., Трафимов А.В. // НефтеГазоХимия. 2023. № 2. С. 59–62.

СД-2-4

Механохимический синтез катализаторов NiO-CuO/Al_2O_3 для получения водорода методом пиролиза метана

Веселов Г.Б.[1], Шивцов Д.М.[1,2], Афонникова С.Д.[1], Бауман Ю.В.[1], Аюпов А.Б.[1], Мишаков И.В.[1], Ведягин А.А.[1], Шелепова Е.В.[1]

1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

2 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

g.veselov@catalysis.ru

В настоящее время, водород рассматривается как наиболее перспективный энергоноситель, применение которого позволит существенно снизить выбросы парниковых газов в атмосферу. По данным Международного энергетического агентства [1], в 2022 году около 83 % производства водорода приходилось на переработку угля и природного газа, а 16 % водорода являлось побочным продуктом нефтепереработки. Упомянутые процессы, однако, обладают относительно высоким углеродным следом. Одним из перспективных низкоуглеродных способов получения водорода является пиролиз метана [2]. Процесс пиролиза требует высоких температур (>1100 °C), но использование катализаторов позволяет снизить температуры до 500 °C [3]. Стоит отметить, что при разложении метана на никеле катализаторах происходит образование полезного продукта - углеродных нановолокон (УНВ), которые могут быть использованы как носители катализаторов, адсорбенты, либо добавки в составе композиционных материалов.

Данное исследование направлено на разработку эффективных катализаторов пиролиза метана методом механохимической активации. Состав приготовленных образцов соответствовал 78 масс.% NiO, 12 масс.% CuO и 10 масс.% Al_2O_3. Известно, что применение текстурных промоторов, таких как Al_2O_3, а также элементов образующих сплавы с никелем (Cu, Fe, Co и др.) позволяет существенно повысить стабильность катализаторов пиролиза [3,4]. В ходе работы проведено варьирование параметров механохимического синтеза: размера мелящих тел (3-5 мм), времени активации (0-15 мин) и центробежного ускорения (80-160 g). Определены оптимальные, с точки зрения выхода углеродного продукта, условия механической активации. Выполнен анализ образцов катализаторов и УНВ физико-химическими методами: РФА, ТПВ, ПЭМ, СЭМ, адсорбция азота и др. Установлены корреляции между свойствами катализаторов и их активностью. Определены кинетические параметры процесса: порядки по метану и водороду, наблюдаемая энергия активации. Полученные кинетические данные будут использованы для построения математической модели процесса каталитического пиролиза метана.

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

Литература:

[1] Global Hydrogen Review 2023 *[Электронный ресурс]: International energy agency. URL:* https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2023#overview. (Дата обращения: 25.03.2024).
[2] Qian J. X. et al. // International Journal of Hydrogen Energy. 2020. Т. 45. №. 15. С. 7981-8001.
[3] Abbas H. F., Daud W. M. A. // International journal of hydrogen energy. 2010. Т. 35. №. 3. С. 1160-1190.
[4] Chesnokov V. V., Chichkan A. S. // International journal of hydrogen energy. 2009. Т. 34. №. 7. С. 2979-2985.

СД-2-5

Условия синтеза и реальная структура Sr_2TiO_4

Горкуша А.С.[1,2], Павлова С.Н.[1], Герасимов Е.Ю.[1], Нартова А.В.[1], Цыбуля С.В.[1,2]
1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
2 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия
a.gorkusha@g.nsu.ru

Слоистые перовскитоподобные оксиды ряда Раддлесдена-Поппера (РП) с общей формулой $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ в настоящее время рассматриваются в качестве возможных материалов для самых различных приложений: термоэлектрики, твердофазные топливные элементы, катализ, фотокатализ и т.д. В том числе эти оксиды исследуются в качестве перспективных катализаторов реакции окислительной конденсации метана (ОКМ). Так, например, каталитические свойства Sr_2TiO_4 превосходят показатели перовскита $SrTiO_3$ [1], но сильно зависят от условий приготовления [2], что указывает на важность исследования реальной структуры этих слоистых оксидов.

В рамках данной работы представлены исследования серий образцов Sr_2TiO_4, полученных при помощи различных методов синтеза: твердофазного метода синтеза со стадией предварительной механохимической активации, золь-гель метод с использованием полимерных и цитратных предшественников.

Детальное исследование структуры полученных оксидов при помощи просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и рентгеновской дифракции показало, что в этих системах часто встречаются планарные дефекты, нарушающие периодичность в чередовании слоев фаз в кристаллографических направлениях [00l] (рис. 1).

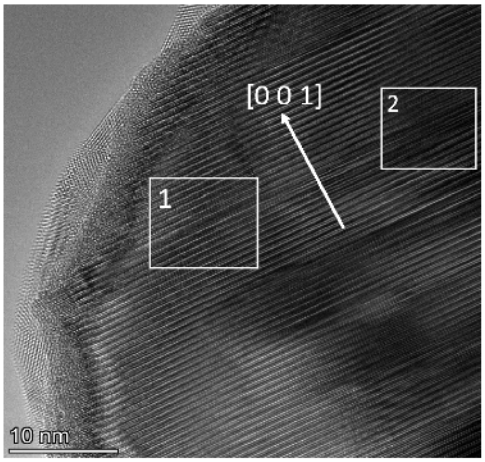


Рис. 1. Изображение реальной структуры Sr2TiO4, полученное при помощи ПЭМВР

Если представить общую формулу структурного ряда РП в несколько ином виде $AO(ABO_3)_n$, становится хорошо видно, что исследуемые соединения можно рассматривать как системы, состоящие из чередующихся одиночных блоков со структурой типа каменной соли SrO и блоков со структурой типа перовскита ABO_3. Такая структура делает возможным образование объемных дефектных областей с

нарушением в периодичности чередовании слоев (за счет разного количества идущих подряд друг с другом блоков ABO3). Такого рода дефекты в Sr_2TiO_4 являются дефектами нестехиометрии - их существование приводит к дефициту стронция в объеме катализатора и сегрегации его на поверхности частиц в виде стронций содержащих фаз (SrCO3, SrO). По мнению некоторых авторов, каталитическая активность Sr_2TiO_4 в реакции ОКМ, в том числе зависит от содержания стронция на поверхности [3] поэтому очень важно уметь контролировать содержание такого рода дефектов.

Рентгеновская дифракция является классическим методом анализа кристаллической структуры химических соединений. Дифракционные картины могут быть достаточно чувствительны к нарушениям периодической структуры. Так, например, в нашей ранней работе [4] мы показали, что существование дефектов чередования слоев приводит к разного рода смещениям определенных дифракционных максимумов. На основе этого эффекта, для частного случая низкого содержания дефектов чередования слоев при отсутствии корреляции в их распределении разработана простая методика определения их содержания по соотношению межплоскостных расстояний с определенными индексами hkl [5].

В данной работе представлены результаты исследований полученных серий образцов Sr_2TiO_4, приготовленных с использованием разных методов синтеза, при помощи: рентгеновской порошковой дифракции, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Получены численные оценки содержания планарных дефектов для всех полученных образцов. Установлены корреляции между условия синтеза и несовершенством реальной структуры Sr_2TiO4.

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

Литература:

[1] Yang W.-M., Fu Q.-J., Fu X.-C. // React. Kin, Mech. and Cat. Lett. 1995. T.54(1). C. 21-27.
[2] Pavlova S., Ivanova Y., Tsybulya S., Chesalov S., Nartova A., Suprun E., Isupova L. // Catalysts. 2022. T. 12. C. 929.
[3] Ivanov D., Isupova L., Gerasimov E., Dovlitova L., Glazneva T., Prosvirin I. // Appl. Catal. A Gen. 2014. T. 485. C. 10-19.
[4] Gorkusha A., Tsybulya S., Cherepanova S., Gerasimov E., Pavlova S. // Materials. 2022. T. 15(21). C. 7642.
[5] Горкуша А.С., Цыбуля С.В., Черепанова С.В., Шмаков А.Н., Павлова С.Н. // Журнал Структурной Химии. 2023. Т. 65. С. 112975.

СД-2-6

Влияние состава двойных комплексных солей, используемых для синтеза катализатора, на его активность и селективность в процессе гидрирования CO_2

Гостева А.Н.[1], Грабчак А.А.[2], Свидерский С.А.[2], Куликова М.В.[2]

1 – Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева, Апатиты, Россия

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

angosteva@list.ru

В последние десятилетия существует острая необходимость в сокращении выбросов парниковых газов в атмосферу. С 2000-х годов фокус исследований переключился на химическое использование CO_2 для создания ценных продуктов, так как он является широко распространенным, нетоксичным и возобновляемым сырьем. Однако он термодинамически стабилен, в связи с чем его вовлечение в химические процессы требует больших затрат энергии, а также активных и селективных катализаторов. Эффективным способом рационального использования CO_2 является его гидрирование до углеводородов и, в частности, метана. Полученный гидрированием CO_2 метан может служить топливом для промышленного производства, тем самым, CO_2 может быть вовлечен в замкнутый производственный цикл, исключающий выбросы в атмосферу.

До настоящего времени гидрирование CO_2 в углеводороды изучалось преимущественно с использованием традиционных в синтезе Фишера-Тропша (ФТС) железных и кобальтовых катализаторов. Идея объединения активных центров железа и кобальта в составе железокобальтового катализатора в реакциях гидрирования CO и CO_2 была ранее реализована в работах [1–3]. В работах [1,2] синергия железа и кобальта в составе активных центров достигалась формированием активной фазы путем термического разложения двойных комплексных солей (ДКС) железа и кобальта. Структура и состав активной фазы, получаемой термолизом ДКС, может значительно отличаться от активной фазы катализаторов, полученных традиционными методами, что оказывает существенное влияние на каталитические свойства.

Данная работа направлена на разработку эффективных катализаторов гидрирования CO_2, полученных путем термодеструкции ДКС 3d-металлов.

Было исследовано влияния соотношения активных металлов при формировании каталитических систем на основе ДКС для выявления возможности направленного синтеза каталитических систем с заданными свойствами. Проведено сравнение каталитических систем, полученных термолизом ДКС: ДКС-1/1 состава $[Co(NH_3)_6][Fe(CN)_6]$ и ДКС-4/3 состава $[Co(NH_3)_6]_4[Fe(CN)_6]_3$. Сравнение образцов проводили по ключевым показателям: конверсии CO_2 и селективности по CH_4 (%мас.). Каталитические испытания проводили в условиях, аналогичных работе [3] без предварительной активации либо со стадией активацией в токе водорода.

Предварительная активация катализаторов на конверсию CO_2 влияла незначительно. Конверсия CO_2 в присутствии всех изученных катализаторов при максимальной температуре достигала 26-28%. Однако состав катализатора и условия предварительной обработки в значительной степени влияли на селективность образования продуктов реакции.

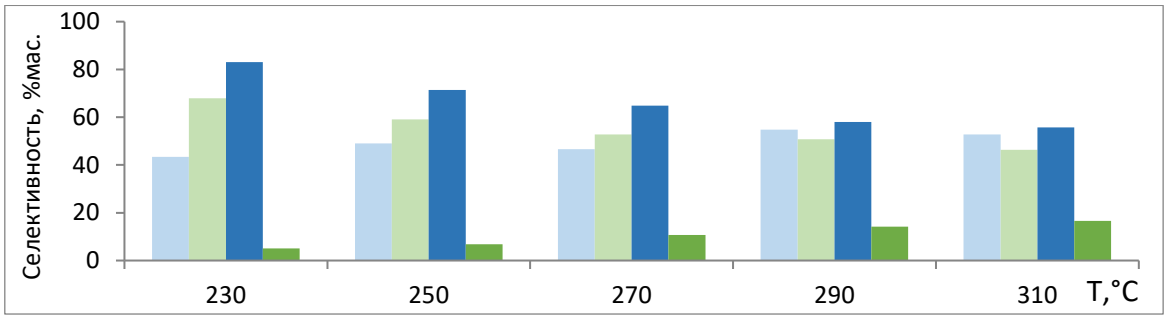


Рис. 1. Зависимость селективности по метану (% мас.) от температуры синтеза: ■ – ДКС-1/1 без активации, ■ – ДКС-1/1 после активации; ■ – ДКС-4/3 без активации, ■ – ДКС-4/3 после активации.

Как видно из представленных данных, катализатор ДКС-1/1, не подвергшийся активации, показывал высокие значения селективности по CH_4, но с ростом температуры данный показатель снижался с 68 до 46%. Активация данного катализатора приводила к снижению образования метана в процессе реакции и при достижении 310°C селективность по метану не превышала 17%. Для катализатора ДКС-4/3 наблюдали более значительный вклад кобальтовых активных центров. Так, без предварительной активации при повышении температуры наблюдали рост селективности по CH_4 от 43 до 53%. Активация данного катализатора приводила к увеличению селективности по метану, однако, с ростом температуры данный показатель снижался с 83 до 56%.

Таким образом, показано, что двойные комплексные соли железа и кобальта могут рассматриваться как прекурсор для получения перспективных катализаторов для утилизации CO_2.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 24-29-20076.

Литература:

[1] Sviderskiy SA, Dement'eva OS, Ivantsov MI, и др. // Pet Chem 2023;
[2] Gosteva AN, Kulikova M V., Semushina YP, и др. // Molecules 2021; 26: 3782.
[3] Gosteva AN, Kulikova M V., Ivantsov MI, и др. // Catalysts 2023; 13: 1475.

СД-2-7

Варьирование адсорбционной селективности цеолита X для разделения смесей $H_2/CH_4/CO$

Гренев И.В., Леонова А.А., Аюпов А.Б., Потёмкин Д.И.
Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
greneviv@catalysis.ru

Чистый водород рассматривается как потенциальная альтернатива ископаемому топливу, используется в химической, металлургической и пищевой промышленности. Экономически наиболее эффективно выделение водорода из синтез-газа методом безнагревной короткоцикловой адсорбции (КЦА). Одновременное удаление неполярного CH_4 и, обладающего значимым мультипольным моментом CO, представляет собой сложную задачу, которую решают на практике использованием составных адсорбционных слоёв, что усложняет технологический процесс. В связи с этим, разработка сорбента, одинаково аффинного обоим газам, является актуальной задачей для повышения эффективности получения чистого H_2.

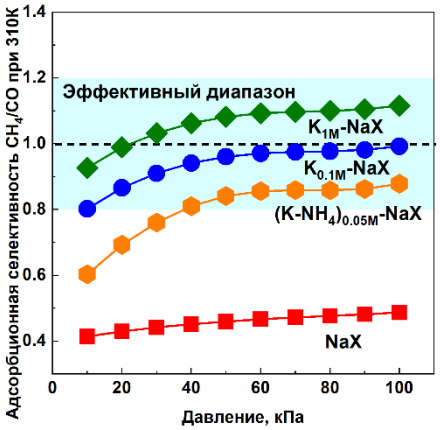


Рис. 1. Адсорбционная селективность CH_4/CO для K/Na форм цеолитов X при 310 K

В работе продемонстрирована возможность создания эффективных адсорбентов на основе цеолита X для выделения водорода методом КЦА, который будет одинаково эффективно адсорбировать как метан, так и другие газы, обладающие значимыми мультипольными моментами. Определить оптимальный катионный состав возможно только с помощью комплексного исследования с использованием как расчетных методов, так физического эксперимента. На первом этапе с помощью методов молекулярного моделирования были определены CH_4/CO селективности в зависимости от бикатионного состава цеолита X. На основе полученных данных были подобраны катионные составы, близкие к оптимальным, и синтезирован ряд цеолитов X со значениями селективности CH_4/CO близкими к 1 (Рисунок 1), что позволяют одинаково эффективно удалять оба газа из смеси с водородом.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН, проект № FWUR-2024-0034.

СД-2-8

Сравнение эффективности применения органических восстановителей для синтеза $Ni/Cu/Al_2O_3$ катализаторов

Гудыма Т.С.[1,2], Курмашов П.Б.[1]
1 – Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия
2 – Новосибирский химико-технологический колледж им. Д.И. Менделеева, Новосибирск, Россия
gudymatan@mail.ru

Каталитическое разложение попутного нефтяного газа (ПНГ) является актуальным направлением исследований в области повышения экологичности процессов нефтедобычи. Разложение ПНГ в диапазоне температур 500–1000°С протекает с образованием водорода и углеродных материалов в соответствии с реакцией [1]:

$$C_nH_m \rightarrow nC + 0{,}5\ H_2,\ \Delta H^0_{CH4}=75.6\ кДж/моль \qquad (1)$$

Процесс осуществляется в присутствии металличсеских катализатор, в состав которых входят металлы подгруппы железо. Представляют интерес углеродные материалы, образующиеся в результате разложения ПНГ. Продуктами реакции могут являться нановолокона и нанотрубки [2].

Одним из наиболее перспективных способов приготовления катализаторов является метод горения раствора (solution combustion). Ранее сообщалось о совместном растворении кристаллогидратов солей соответствующих металлов и органических восстановителей в дистиллированной воде и последующей термообработке раствора в муфельной печи [3]. Однако стадия совместного растворения в воде может быть исключена. В данной работе предложено смешивание кристаллогидратов солей цинка, меди и алюминия, а также органических восстановителей (сахароза, мочевина, щавелевая кислота) и последующая термообработка сухой смеси при температуре ~500°С.

Реакция синтеза в случае, например, щавелевой кислоты протекала в соответствии с реакцией:

$$\begin{aligned} &x_{Ni}Ni(NO_3)_2 + x_{Cu}Cu(NO_3)_2 + 2x_{Al_2O_3}Al(NO_3)_3 + m(1+x_{Al_2O_3})H_2O_{(l)} + \\ &+5\varphi(1+2x_{Al_2O_3})C_2H_2O_4 + \frac{5}{2}(\varphi-1)(1+2x_{Al_2O_3})O_2 = x_{Ni}NiO + x_{Cu}CuO + \\ &+x_{Al_2O_3}Al_2O_3 + \left[m(1+x_{Al_2O_3}) + 5\varphi(1+2x_{Al_2O_3})\right]H_2O_{(g)} + 10\varphi(1+2x_{Al_2O_3})CO_2 + \\ &+(1+2x_{Al_2O_3})N_2. \end{aligned} \qquad (1)$$

где x_{Ni}, x_{Cu}, x_{Al2O3} – мольная доля компонента катализатора;

φ - коэффициентом избытка топлива по отношению к стехиометрическому содержанию.

Были проведены исследования процессов синтеза катализатора при коэффициенте избытка топлива, равном 0,25-1. Результаты ИК-спектроскопии показали, что отсутствие

следов органических соединений наблюдается только в случае использования щавелевой кислоты в качестве топлива. Анализ образцов, синтезированных с использованием сахарозы, показал присутствие остаточного углерода. На спектрах катализаторов, синтезированных с использованием мочевины, присутствовали пики, характерные для азотсодержащих групп.

Наиболее высокий удельный выход углерода в предварительных экспериментах наблюдался при использовании сахарозы в качестве восстановителя (более 25 г углерода на 1 г катализатора при $\varphi = 0{,}25$). Также для данного катализатора наблюдался наиболее высокий удельный выход водорода.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (код 24-29-00661).

Литература:

[1] Kuvshinov D.G., Kurmashov P.B.,. Bannov A.G, Popov M.V.,. Kuvshinov G.G. // International Journal of Hydrogen Energy. 2019. Vol. 44. №. 31. P. 16271-16286.

[2] Chudakova M.V, Popov M.V., Korovchenko P.A, Pentsak E.O., Latypova A.R. Kurmashov P.B., Pimenov A.A., Tsilimbaeva E.A., Levin I.S., Bannov A.G., Kleymenov A.V. // Chemical Engineering Science. 2024. Vol. 284. P 119408

[3] Kurmashov P.B., Popov M.V., Brester A.E., Ukhina A.V., Bannov A.G. // Chemical Technology. 2023. Vol. 511. P. 68-76

СД-2-9

Метод приготовления нанесенных палладиевых биметаллических наночастиц малых размеров

Гулевич С.А.[1], Щербакова-Санду М.П.[1], Мещеряков Е.П.[1], Кушваха А.К.[2], Кумар Р.[2], Курзина И.А.[1]

1 – Кафедра природных соединений, фармацевтической и медицинской химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия

2 – Кафедра металлургии и материаловедения, Индийский Институт Технологии Индор, Симрол, Индор, Индия

semen20200@gmail.com

Палладиевые нанесенные наночастицы являются мощными катализаторами, широко применяющимся в промышленности сегодня. Добавление дополнительных металлов - промоторов в структуру палладиевых катализаторов, однако, позволяет значительно усилить их функциональные свойства в приложении к конкретным промышленным процессам, за счет образования биметаллических частиц. Синергетическое действие промотора модифицирует электронную структуру палладия и наделяет его дополнительными улучшенными свойствами, такими как устойчивость к отравлению, повышенная каталитическая активность, селективность и стабильность.

Достоинства нанесенных биметаллических наночастиц становятся наиболее заметными при малых размерах менее 10 нм. Однако, существующие методы приготовления частиц малых размеров на поверхности носителя варьируются в зависимости от состава катализаторов. В данной работе мы привели результаты, полученные при приготовлении четырех различных составов палладиевых биметаллических катализаторов (Pd-Bi, Pd-Fe, Pd-Ni, Pd-Sn) единым методом, за последние несколько лет.

Катализаторы были приготовлены методом совместной пропитки носителя гамма-оксида алюминия уксуснокислыми растворами предшественников в течение 24 ч. Отличительная особенность методики заключается в использовании предшественников с органическими лигандами/анионами – ацетатов (Bi) и ацетилацетонатов (Fe, Ni, Sn). Таким образом, за счет крупных органических лигандов, достигается равномерная адсорбция предшественников на поверхности носителя. После пропитки, остатки растворителя удалялись на роторном испарителе при 100 мбар и 45-50 °C, образцы высушивались в вакуумной печи при 80 °C. Далее образцы были последовательно обработаны в атмосфере аргона при 500 °C для разложения органических комплексов; в атмосфере кислорода при 350 °C для окисления органических соединений; в атмосфере водорода при 500 °C для восстановления металлических фаз.

Для исследования формы, размеров и характера распределения полученных наночастиц были получены микрофотографии ПЭМ (рисунок 1).

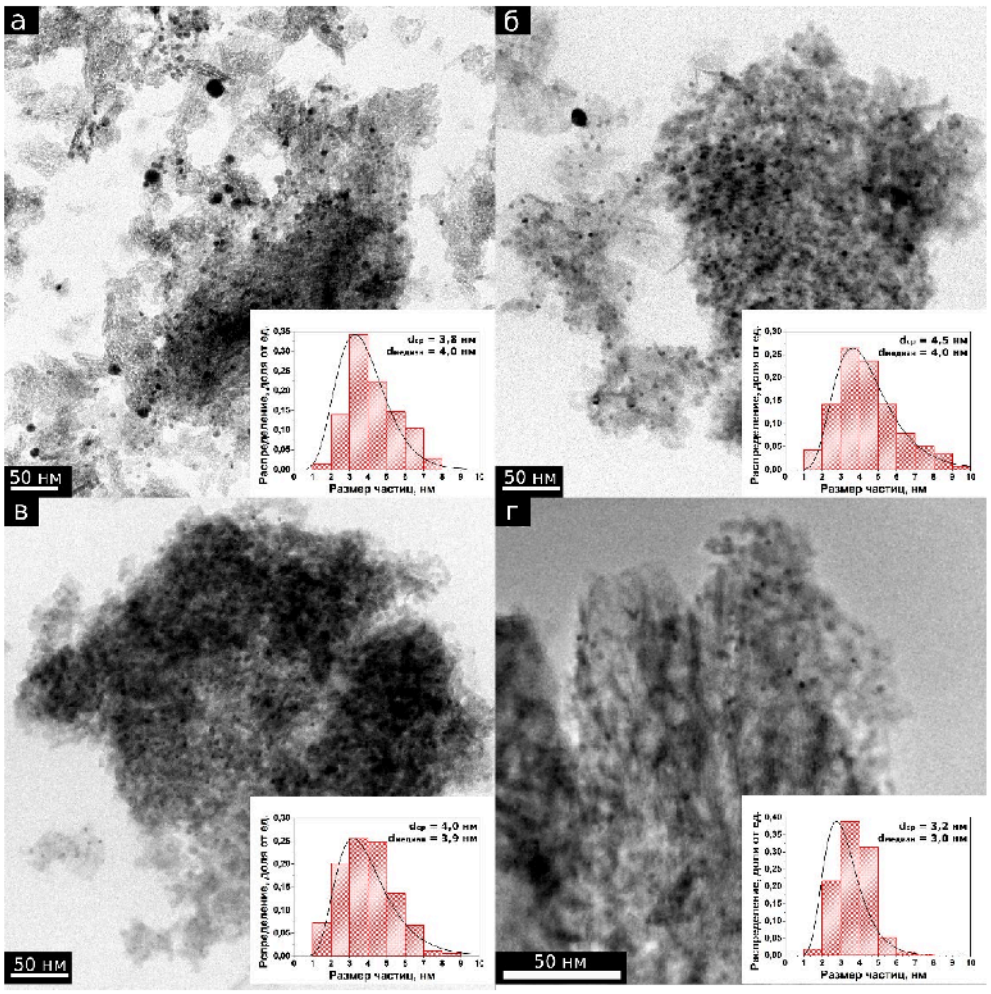


Рис. 1. Микрофотографии ПЭМ и соответствующие распределения частиц по размерам катализаторов (а) Pd-Bi [1], (б) Pd-Fe, (в) Pd-Ni, (г) Pd-Sn [2].

Показано, что приготовление биметаллических частиц описанным методом позволяет получать довольно узкие распределения наночастиц <10 нм с медианными размерами от 3 до 4 нм в независимости от природы промотирующего металла. Распределение частиц подчиняется лонгнормальному закону распределения. Можно предположить, что данный метод универсален и подходит для приготовления нанесенных биметаллических палладиевых наночастиц малых размеров.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке правительств Российской Федерации и Индии (проект № 075-15-2023-468 и грант № DST/INT/MSHE/P-02/2022(G)).

Литература:

[1] Sandu M. P., Sidelnikov V. S., Geraskin A. A., Chernyavskii A. V., Kurzina I. A. // Catalysts. 2020. T.10(3). C. 271.

[2] Bondarchuk I. S., Cadete Santos Aires F. J., Mamontov G. V., Kurzina I. // Catalysts. 2021. T.11(4). C. 444.

СД-2-10

Разработка моно- и биметаллических катализаторов на основе Ni- и Cu-содержащих наночастиц для селективного гидрирования сложных эфиров

Журавлева В.С.[1,2], Шестеркина А.А.[1]

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

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

vickey.vi202@gmail.com

Каталитическая конверсия сложных эфиров является чрезвычайно важной и сложной научной задачей. Реакции гидрирования сложных эфиров до соответствующих спиртов относят к числу наиболее значимых процессов в тонком органическом синтезе и нефтехимии. Традиционные методы получения спиртов путем восстановления соответствующих сложных эфиров часто включают использование стехиометрических восстановителей, таких как комплексные гидриды и бораты натрия и лития, что приводит к большому количеству отходов и представляет опасность [1]. Традиционно данный процесс осуществляли с применением токсичных катализаторов на основе хромитов меди и цинка (катализаторы Адкинса), которые требуют жестких условий реакции, таких как высокие температуры (200-300 °C) и давлении водорода (10-20 МПа) [2]. В настоящее время, разработка эффективных, экологически безопасных каталитических систем на базе неблагородных металлов для селективного гидрирования сложных эфиров до соответствующих спиртов является актуальной задачей, стоящей перед учеными.

В настоящей работе нами был синтезирован ряд моно- и биметаллических катализаторов на базе неблагородных металлов, таких как никель и медь, и допированных небольшим количеством (0,5-1 масс. %) благородного металла (Pt, Pd). Катализаторы были подготовлены двумя методами: методом осаждения термическим гидролизом мочевины и методом пропитки носителя по влагоемкости. Биметаллические катализаторы были получены методом последовательной пропитки предварительно приготовленных монометаллических образцов раствором соли прекурсора благородного металла. Физико-химические свойства синтезированных образцов были изучены при использовании комплекса физико-химических методов анализа РФА, ПЭМ, ТПВ-H_2, РФЭС. В монометаллических Cu и Ni катализаторах, полученных методом осаждения с помощью рентгенофазового анализа, была обнаружена фаза филлосиликатов, в то время как в образцах, приготовленных методом пропитки, наблюдалась оксидная фаза. Морфология синтезированных катализаторов была исследована методом просвечивающей электронной микроскопии. Образцы, синтезированные методом осаждения, демонстрировали нитевидную структуру, характерную для образования филлосиликатной фазы, а в катализаторах, полученных

методом пропитки, визуализировались сферические наночастицы, подтверждающие образование оксидной фазы.

Каталитические характеристики синтезированных катализаторов исследовали в модельной реакции селективного гидрирования диметилоксалата (ДМО) до этиленгликоля (ЭГ). Реакцию проводили в установке проточного типа, оснащенной реактором из нержавеющей стали с неподвижным слоем катализатора в температурном диапазоне 160-200 °C и давлении H_2 3.0 МПа с загрузкой катализатора 100 мг. Среди всех синтезированных катализаторов лучшие каталитические свойства продемонстрировал медный катализатор (5 масс. % Cu), приготовленный методом пропитки и допированный 1 масс. % Pt: за 5 часов реакции конверсия ДМО составила 99.5 % с селективностью образования ЭГ 97.7 %.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ, № 23-73-01034.

Литература:

[1] Smith A. M., Whyman R. // Chemical Reviews. 2014. Vol. 114. № 10. P. 5477.
[2] Adkins H., Connor R. // Journal of the American Chemical Society. 1931. Vol. 53. № 3. P. 1091.

СД-2-11

Синтез микро-мезопористых цеолитов типа SAPO-11 на основе природных алюмосиликатных нанотрубок галлуазита

Рубцова М.И., Зацепина Л.Д., Глотов А.П.
РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва, Россия
zatsepinal.l@gubkin.ru

В настоящее время актуальной задачей является разработка цеолитных катализаторов процесса изодепарафинизации для улучшения низкотемпературных свойств дизельных топлив. Однако микропористая структура цеолитов накладывает серьёзные ограничения, препятствующие диффузии реагентов к активным металлическим центрам катализатора и отводу целевых продуктов из реакционной зоны, в результате чего происходит накопление побочных продуктов реакции и дезактивация катализатора. Проблему диффузионных ограничений позволяет решить использование в качестве носителей цеолитных материалов с иерархической микро-мезопористой системой пор. Одним из способов синтеза микро-мезопористых структур является использование в ходе синтеза твёрдых со-темплатов для придания мезопористости структуре цеолита. В данной работе в качестве со-темплата для формирования мезопор в структуре цеолита предложено использовать природный минерал галлуазит, который представляет собой алюмосиликат трубчатой структуры с формулой $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \times 2H_2O$. Высокая термическая устойчивость, доступность и мезопористая структура галлуазита обуславливают перспективы его применения в качестве со-темплата для синтеза иерархических алюмосиликатных структур.

Целью исследования является синтез иерархических цеолитов, обладающих структурой AEL, с использованием галлуазитных нанотрубок (ГНТ) в качестве со-темплата и прекурсора оксидов кремния и алюминия. В данной работе предложен способ синтеза микро-мезопористых цеолитов типа SAPO-11. Материалы синтезировали по модифицированной методике [1]. В качестве основного темплата для формирования структуры с топологией AEL был использован дипромиламин (ДПА), а источниками алюминия и фосфора послужили бемит/изопропоксид алюминия (ИПА) и ортофосфорная кислота соответственно. В качестве источника кремния и дополнительного источника алюминия, а также со-темплата для образования мезопор был использован галлуазит. Полученные гели были подвергнуты гидротермальной обработке при температуре 180 – 200 ℃ в течение 24 – 72 ч.

Полученные функциональные материалы были охарактеризованы различными физико-химическими методами анализа: просвечивающая (ПЭМ) и сканирующая (СЭМ) электронная микроскопия, низкотемпературная адсорбция/десорбция азота, термопрограммированная десорбция аммиака (ТПД-NH_3), рентгенофлуоресцентный (РФА) и рентгеноструктурный (РСА) анализы. Характеристики полученных материалов представлены в таблице 1.

Для всех синтезированных образцов данными РСА подтверждено образование фазы AEL, характерной для цеолитов типа SAPO-11. При использовании ГНТ в качестве реагента наблюдалось снижение концентрации кислотных центров (КЦ), что является положительным эффектом с точки зрения перспектив дальнейшего применения данных материалов в качестве компонента катализаторов изодепарафинизации. Кроме того, как и предполагалось, увеличивалась доля мезопор, при этом общее значение удельной площади поверхности снижалось незначительно.

Таблица 1. Условия синтеза и физико-химические характеристики синтезированных образцов SAPO-11

Образец	Условия и реагенты				Физико-химические характеристики					
	Время, ч	Источник Si	Источник Al	Темплат	$S_{БЭТ}$, $м^2/г$	$V_{пор}$, $см^3/г$	Доля мезопор, %	Кисл-ть, мкмоль $NH_3/г$	Слабые КЦ*	Средние и сильные КЦ**
S11-1	24	LUDOX HS-40	Бемит	ДПА	180	0,214	51%	439	330	109
S11/ГНТ-1	24	ГНТ	ГНТ + Бемит	ДПА	113	0,148	72%	287	156	131
S11-2	48	LUDOX HS-40	Бемит	ДПА	166	0,114	37%	475	286	189
S11/ГНТ-2	48	ГНТ	ГНТ + Бемит	ДПА	155	0,117	68%	195	143	52
S11/ГНТ-3	48	ГНТ	ГНТ + ИПА	ДПА	154	0,134	61%	137	137	0
S11/ГНТ-4	72	ГНТ	ГНТ + ИПА	ДПА	112	0,123	54%	158	158	0

* десорбция NH_3 < 300 ℃, **десорбция NH_3 > 300 ℃

В качестве источника алюминия наиболее эффективно проявил себя бемит, образец S11/ГНТ-2 характеризуется оптимальным количеством и соотношением сильных/слабых КЦ, при этом высокой мезопористостью по сравнению с образцами на основе ИПА (S11/ГНТ-3 и S11/ГНТ-4). Таким образом, предложенный способ синтеза открывает возможности для получения микро-мезопористых материалов на основе доступного природного минерала.

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

Литература:

[1] P. Mériaudeau, V.A. Tuan, V.T. Nghiem, S.Y. Lai, L.N. Hung, C. Naccache. SAPO-11, SAPO-31, and SAPO-41 Molecular Sieves: Synthesis, Characterization, and Catalytic Properties Inn-Octane Hydroisomerization. *Journal of catalysis*, 1997, v. 169, no. 1, pp. 55-66.

СД-2-12

Возможности рентгенофлуоресцентного анализа при определении содержания металлов в катализаторах нефтепереработки

Землянкина А.С., Антонова А.А.
ООО «НПО «СПЕКТРОН», Санкт-Петербург, Россия
zemlyankina.a@spectronxray.ru

Катализаторы на основе оксида алюминия широко используются в химической и нефтехимической промышленности. Для определения в них содержания металлов применяют различные химические и физико-химические методы анализа. Рентгенофлуоресцентный анализ обладает рядом преимуществ, таких как отсутствие необходимости проведения разложения пробы и высокая производительность.

Лабораторией методик ООО «НПО «СПЕКТРОН» разработана методика рентгенофлуоресцентного определения элементов в исходных и отработанных катализаторах на спектрометрах серии СПЕКТРОСКАН МАКС [1]. С применением данной методики показана возможность эффективного определения металлов платиновой группы, молибдена, кобальта, никеля, железа и других элементов в катализаторах различного назначения. Для построения градуировочных характеристик использовали образцы катализаторов с известным содержанием определяемых элементов. В качестве примера на рисунке 1 приведена градуировочная характеристика для определения содержания рутения в пробах катализаторов.

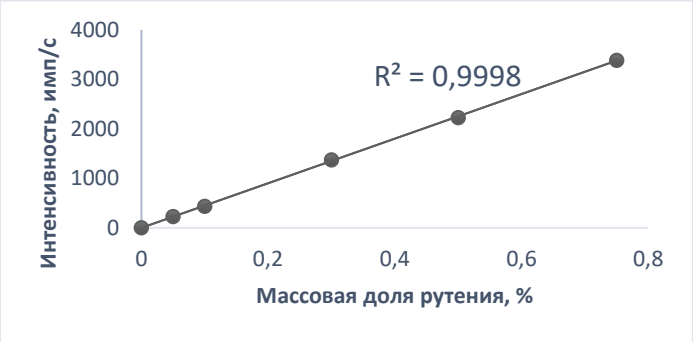


Рис. 1. Градуировочная характеристика для определения содержания рутения в пробах катализаторов

Показано, что метод рентгенофлуоресцентного определения металлов в катализаторах на основе оксида алюминия позволяет проводить точный многоэлементный анализ проб с минимальной пробоподготовкой без предварительного разложения.

Литература:

[1] Катализаторы. Методика рентгенофлуоресцентного определения элементов (М-049-КАТ/03). ФИФ ОЕИ ФР.1.31.2014.17349

СД-2-13

Гидротермальный синтез алюмомедных катализаторов селективного окисления аммиака до азота на основе продукта центробежно-термической активации гиббсита

Иванова Ю.А., Жужгов А.В., Исупова Л.А.
Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
ivanova@catalysis.ru

При переходе от ископаемых источников энергии к возобновляемым источникам энергии (солнечная и ветряная энергии) встает вопрос технологии аккумулирования энергии и транспортировки. Энергоносителями «зеленых форм энергии» могут быть: водород, органические носители водорода и аммиак. Жидкий аммиак можно рассматривать, как способ хранения возобновляемой энергии, а также как способ транспортировки водорода. Особое внимание уделяется «зеленому» аммиаку, который возможно получать из возобновляемых источников энергии (новое поколение агрегатов синтеза аммиака путем электролиза). У аммиака есть большое преимущество по сравнению с водородом, его намного легче хранить и перевозить, низкая реактивность делает его менее опасным в аварийных случаях. Аммиак также можно сжигать как судовое топливо и использовать в топливных батареях на судах. Прямое сжигание аммиака в любом из устройств должно исключать присутствие в выхлопных газах NO_x и N_2O, так как NO_x токсичный, а N_2O парниковый газ. Использование катализаторов может обеспечить селективное окисление аммиака (NH_3-SCO) до N_2 и H_2O, что позволит избежать выбросов NO_x и N_2O. В процессе NH_3-SCO наиболее активны катализаторы на основе Pt и Pd, с ними сравнимы Cu - содержащие катализаторы. Шпинелеподобная фаза $CuAl_2O_4$ представляет интерес в качестве катализатора высокотемпературного NH_3-SCO благодаря своей стабильности. Целью работы является синтез алюминатов меди с использованием продукта центробежно-термической активации гиббсита и исследование активности этих систем в высокотемпературном процессе NH_3-SCO в смесях с избытком кислорода (NH_3/O_2 =2.1%/15.5% = 0.13) и с близким к стехиометриии содержанием (NH_3/O_2 = 8.3%/5.4% =1.5). Стехиометрия селективного окисления аммиака до азота предполагает мольное соотношение NH_3/O_2 = 1.3 согласно реакции: $4NH_3 + 3O_2 = 2N_2 + 6H_2O$.

Термическую активацию гиббсита (GB) проводили на аппарате ЦЕФРАР в центробежном реакторе барабанного типа при 590 °С (вращении барабана 50 об/мин), это позволяет получать рентгеноаморфный продукт (СТА). Затем порошок измельчали в шаровой мельнице до достижения среднего размера частиц около 30-40 мкм. Из полученного порошка и $Cu(NO_2)_2$ готовили суспензию состава Al/Cu=2, что соответствует стехиометрии $CuAl_2O_4$. Суспензию подвергали гидротермальной обработке при 150^0С в течение 4 часов. Полученный гидрогель сушили при 110°С в течение 6 часов, а затем

прокаливали в муфельной печи при температурах 350, 450, 550, 750 и 850 °C в течение 4 часов. Температурная обработка изменяет соотношение медь содержащих активных фаз (CuO, $CuAl_2O_4$) и влияет на их структурные характеристики. Высокие температуры прокаливания способствуют образованию шпинельной фазы $CuAl_2O_4$ и диспергированию фазы CuO (рис. 1).

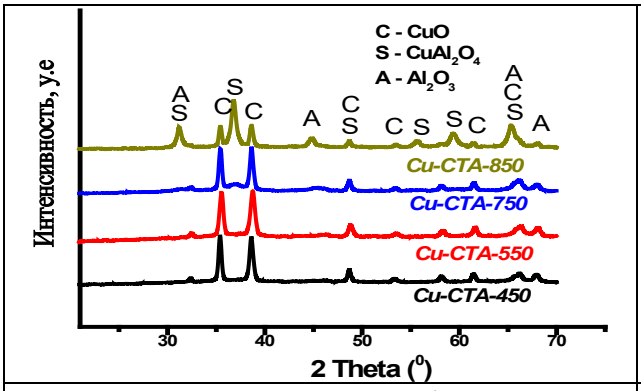


Рис. 1. Рентгенограммы образцов.

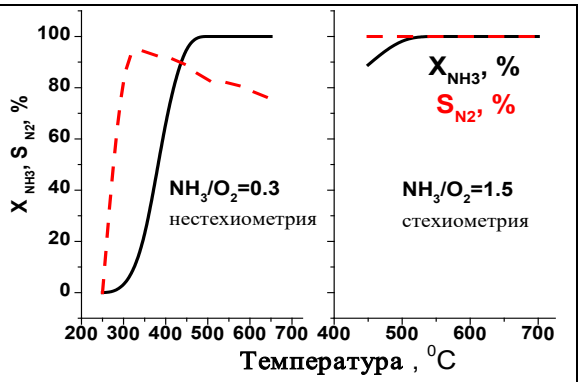


Рис. 2. Конверсия NH_3, селективности по N_2 в смесях с разным соотношением NH_3/O_2 при τ = 0.18 сек, для Cu-CTA-850.

Образцы Cu-CTA-450, Cu-CTA-550 и Cu-CTA-750 содержат преимущественно CuO-высокодисперсную фазу, которая является активной и селективной по азоту только при низких температурах процесса (до 400 °C). Повышение температуры процесса снижает селективность по N_2 для таких катализаторов и повышает селективность по оксидам азота, особенно в средах с избытком кислорода в газовой смеси. Процессы NH_3-SCO лучше всего проводить в стехиометрических смесях, так как показано, что при температуре выше 500 °C образец Cu-CTA-850 обеспечивается 100%-я селективность азота и полная конверсия, к тому же он активен и стабилен при высокотемпературном NH_3-SCO (> 500°C) и в концентрированных смесях (рис. 2). Образец Cu-CTA-850 может быть интересным для использования в процессе каталитического высокотемпературного сжигания NH_3 в качестве топлива в различных энергетических установках.

Таким образом, в зависимости от условий термической обработки полупродукта Cu-CTA могут быть получены катализаторы NH_3-SCO как для процессов очистки от примесей аммиака в воздухе, так и сжигания концентрированных стехиометрических смесей.

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

СД-2-14

Закономерности формирования и свойства катализаторов $LaNi_{0.99}M_{0.01}O_3$ (M = Pt, Pd, Re, Mo, Sn) для энергоэффективной конверсии природного газа в синтез-газ

Матус Е.В.[1,2], Коваленко Е.Н.[1,2], Сухова О.Б.[1], Ушаков В.А.[1], Яшник С.А.[1], Исмагилов И.З.[1], Керженцев М.А.[1], Хайрулин С.Р.[1]

1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

2 – Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

lizavetakovalenko@mail.ru

Риформинг природного газа в синтез-газ – многотоннажный процесс химической промышленности, используемый в производстве востребованных химических соединений (водород, аммиак, метанол, синтетические жидкие углеводороды). В качестве коммерческих катализаторов для процессов риформинга метана используются нанесенные на различные носители (Al-Ca-O, Al-Mg-O, Al-La-O) никелевые катализаторы, которые, в зависимости от условий проведения процесса, могут содержать промотирующие добавки [1]. Ni-катализаторы характеризуются, с одной стороны, высокой активностью и доступностью, а с другой стороны, склонностью к зауглероживанию, спеканию и ре-окислению в условиях каталитического процесса. Функциональные характеристики катализаторов могут быть улучшены путем использования в качестве предшественников сложных оксидов со структурой перовскита – ABX_3 [2]. Изоморфное замещение катионов A и B в структуре перовскита на катионы других металлов позволяет, путем варьирования типа и содержания допантов A'_x и B'_y, регулировать физико-химические характеристики (термостабильность, окислительно-восстановительные свойства, концентрацию структурных и электронных дефектов) катализаторов $A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO_{3\pm\delta}$ и, соответственно, их каталитические свойства и устойчивость к дезактивации.

Цель работы – разработка биметаллических катализаторов $LaNi_{0.99}M_{0.01}O_3$ (M = Pt, Pd, Re, Mo, Sn) со структурой перовскита для энергоэффективной конверсии природного газа в синтез-газ методами автотермического риформинга метана (АТР CH_4) и пароуглекислотного риформинга метана (ПУР CH_4).

Цитратным золь-гель методом синтезирована серия катализаторов $LaNi_{0.99}M_{0.01}O_3$ при варьировании типа промотора (M = Pt, Pd, Re, Mo, Sn). Комплексом методов (термический анализ, низкотемпературная адсорбция азота, рентгенофазовый анализ, просвечивающая электронная микроскопия, температурно-программируемое восстановление водородом) исследованы закономерности формирования и физико-химические характеристики образцов. Проведен сравнительный анализ влияния типа промотора на каталитическую активность и устойчивость к зауглероживанию в реакциях АТР CH_4 ($CH_4 : H_2O : O_2 : He = 1 : 1 : 0.75 : 2.5$) и ПУР CH_4 ($CH_4 : CO_2 : H_2O : He = 1 : 0.81 : 0.38 : 2.8$).

Показано, что катализаторы после прокаливания при 850°C представляют собой сложные оксиды со структурой перовскита с удельной поверхностью 5 – 10 $м^2$/г. Установлено, что тип промотора практически не влияет на текстурные и структурные свойства образцов, но изменяет их восстанавливаемость, которая увеличивается в ряду Pt < Sn ~ Re < Mo < Pd, и устойчивость к ре-окислению. После активации в восстановительной среде при 800°C катализаторы содержат фазы металлического никеля (область когерентного рассеяния ~ 25 нм), оксида и гидроксида лантана, что свидетельствует о разрушении структуры перовскита и образовании каталитически активных металлических Ni^o частиц. Определено, что тип промотора оказывает влияние на конверсию реагентов (CH_4, CO_2) и выход целевых продуктов (H_2, CO) в реакциях АТР CH_4 и ПУР CH_4. При 700°C в АТР CH_4 выход водорода увеличивается в ряду промоторов Pt < Sn < Mo < Pd < Re, а в ПУР CH_4 – Sn < Mo < Pt < Pd < Re. С увеличением температуры от 600 до 900°C конверсия реагентов и выход водорода увеличиваются, приближаясь к термодинамически равновесным значениям. Установлено, что в образцах после реакции АТР CH_4 углеродистые отложения отсутствуют и наблюдаются фазы Ni, NiO и La-Ni-O, количество которых определяется типом промотора. В ходе реакции ПУР CH_4 фазовый состав катализаторов сохраняется, но образуются углеродистые отложения, количество которых меньше в промотированных образцах. Выявлен оптимальный состав катализатора $LaNi_{0.99}Re_{0.01}O_3$ для энергоэффективной конверсии природного газа в синтез-газ, который обеспечивает высокие показатели процесса (при 850°C выход водорода 50 % – для АТР CH_4 и 98% – ПУР CH_4) и отличается устойчивостью к ре-окислению. Достигнутые показатели сравнимы или выше тех, что описаны в литературе, что позволяет рассматривать $LaNi_{0.99}Re_{0.01}O_3$ в качестве перспективной каталитической системы для энергоэффективной конверсии природного газа в синтез-газ.

Благодарность: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0033).

Литература:

[1] Пинаева Л.Г., Носков А.С. // Катализ в промышленности. 2021. Т.21. С. 308-330.
[2] Ismagilov I.Z., Vosmerikov A.V., Korobitsyna L.L. Matus E.V., Kerzhentsev M.A., Stepanov A.A., Mihaylova E.S., Ismagilov Z.R. // Eurasian Chem. J. 2021. Vol.23. P. 147-168.

СД-2-15

Смешанные оксиды Ln-Al (Ln = La, Ce, Pr): синтез, структура и каталитические свойства в процессе окислительной конденсации метана

Любимов Е.Ю.[1], Васютин П.Р.[1], Синев М.Ю.[1], Гордиенко Ю.А.[1], Ивакин Ю.Д.[2], Лагунова Е.А.[1], Бычков В.Ю.[1]

1 – ФИЦ ХФ им. Н.Н. Семёнова РАН, Москва, Россия

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

Egor.lyubimov10@gmail.com

Алюминаты редкоземельных элементов (РЗЭ) со структурой перовскита ($LnAlO_3$) являются термически стабильными соединениями, обладают высокой механической прочностью и широко применяются в различных областях, включающих электронику, оптику, энергетику, медицину, а также используются в качестве катализаторов различных процессов, в том числе являются перспективными катализаторами получения этилена по реакции окислительной конденсации метана (ОКМ). Для понимания механизма их каталитического действия представляет интерес сравнительное исследование свойств изоструктурных алюминатов РЗЭ, различающихся способностью к изменению степени окисления (3+) ⇔ (4+), таких как La, Ce и Pr, для которых величины 4-го потенциала ионизации равны, соответственно, 49,9, 36,7 и 39,0 эВ.

Рассмотрены закономерности формирования алюминатов La, Ce и Pr. $CeAlO_3$ удалось синтезировать только обработкой смеси оксидов Ce и Al в токе H_2 при 800°C. Он имеет низкую эффективность в процессе ОКМ (см. рис.1) и распадается в кислород-содержащих средах (в том числе – в условиях реакции ОКМ) с образованием CeO_2 и аморфного Al_2O_3.

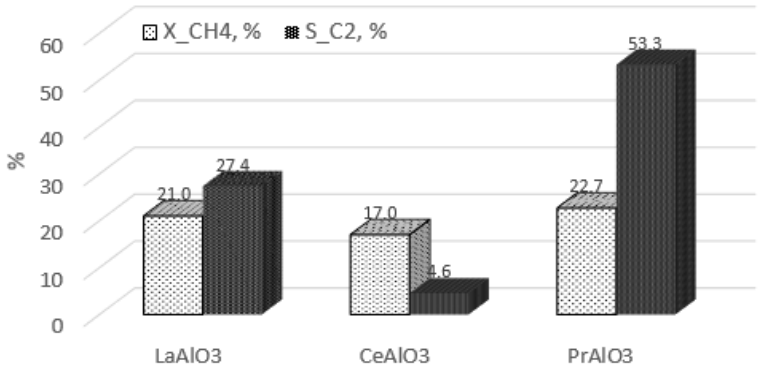


Рис. 1. Конверсия метана (X_{CH4}) и селективность по C_2 углеводородам (S_{C2}) в ОКМ в присутствии алюминатов РЗЭ при 800°C и скорости подачи реакционной смеси (CH_4 / O_2 = 4) 25 мл/мин.

Однофазные алюминаты La и Pr получены прогревом аморфных предшественников при 900°C на воздухе. В отличие от $CeAlO_3$, алюминат Pr устойчив в реакционной среде при окислении метана и демонстрирует более высокие активность и селективность в образовании этилена по сравнению с $LaAlO_3$ (рис.1), по-видимому, в силу способности

катиона Pr^{3+}, в отличие от La^{3+}, активировать молекулы O_2 за счёт переноса электрона с изменением степени окисления Pr и образованием активных поверхностных форм кислорода:

$$Pr^{3+} + O_2 \rightarrow Pr^{4+}–O_2^- \quad (1)$$

$$Pr^{3+} + Pr^{4+}–O_2^- \rightarrow 2\ Pr^{4+}–O^- \quad (2)$$

Известно, что ион-радикалы O^- в оксидных системах являются активными центрами, ведущими процесс образования продуктов ОКМ:

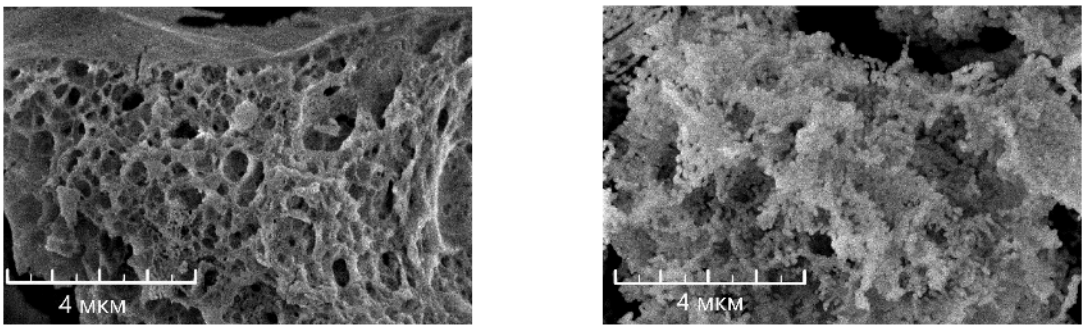
$$[O^-] + CH_4 \rightarrow [OH^-] + CH_3^\bullet \quad (3)$$

$$2\ CH_3^\bullet \rightarrow C_2H_6 \quad (4)$$

Показана возможность варьирования морфологии, химического и фазового состава получаемых систем при использовании обработки в среде водных и водно-аммиачных флюидов (ВФ/ВАФ). Методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии и определения удельной поверхности ($S_{уд}$) показано, что фазовый состав и морфология конечного материала определяются последовательностью стадий обработки полученного предшественника в среде ВФ и термического нагрева, а также параметрами этих стадий (см.табл.1. и на рис. 2.). Такая многостадийная обработка предшественников La-Al оксида ведёт к получению материалов, содержащих фазы $LaAlO_3$ и La_2O_3 и демонстрирующих повышенную эффективность в процессе ОКМ.

Таблица 1. Фазовый состав и площадь удельной поверхности ($S_{уд}$) La-Al оксидов после обработки на воздухе при 600-900°С и в среде водного флюида

Предварительная высокотемпературная обработка			Последующая обработка в среде ВФ (плотность 0,2 г/см^3) при 415°С и повторный прогрев на воздухе при 900°С	
Температура	Фазовый состав	$S_{уд}$, м^2/г	Фазовый состав	$S_{уд}$, м^2/г
600°С	аморфный	10,9	La_2O_3 (гекс.), $LaAlO_3$ (куб.)	5,6
900°С	$LaAlO_3$ (куб.)	10,4	$LaAlO_3$ (куб.)	4,3



а б

Рис. 2 Микрофотографии образца: а – после предварительного прогрева при 900°С, б – после последующей обработки в ВФ и термообработки при 900°С.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда грант № 23-13-00360, https://rscf.ru/project/23-13-00360/.

СД-2-16

Поведение рутений содержащих кластеров и наночастиц, сформированных в полимерном ароматическом окружении, в реакции гидрирования левулиновой кислоты

Никошвили Л.Ж.[1], Лисичкин Д.Р.[1], Григорьев М.Е.[1], Бахвалова Е.С.[1], Быков А.В.[1], Сараев А.А.[2], Герасимов Е.Ю.[2], Каичев В.В.[2], Матвеева В.Г.[1]

1 – Тверской государственный технический университет, Тверь, Россия

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

nlinda@science.tver.ru

Левулиновая кислота (ЛК), получаемая переработкой растительной биомассы, используется для синтеза множества важных соединений, таких как гамма-валеролактон (ГВЛ), метилтетрагидрофуран и сложные эфиры ЛК. ГВЛ синтезируют путем селективного каталитического гидрирования ЛК. В настоящее время бифункциональные гетерогенные катализаторы на основе неорганических носителей, содержащих кислотные центры Льюиса и Бренстеда, являются наиболее распространенными катализаторами гидрирования ЛК. В качестве альтернативы неорганическим носителям могут быть использованы полимеры, которые обладают высокой пористостью, наличием функциональных групп и регулируемой гидрофильностью. Сообщалось о различных полимерах для иммобилизации металлосодержащих наночастиц (НЧ) для проведения реакции гидрирования ЛК [1-3], среди которых перспективными являются полимеры, содержащие -SO_3H группы [1, 3, 4]. Так, Yao с соавт. [1] разработали бифункциональный катализатор на основе НЧ Ru диаметром порядка 3 нм, иммобилизованных в сшитом сульфированном полиэфирсульфоне. Примечательно, что конверсия ЛК, достигнутая за 2 ч при 70°C и 3 МПа, возрастала с 87.9% до 92.1% после первого использования катализатора, а затем до 97.2% в ходе четвертого каталитического цикла.

Ранее мы продемонстрировали, что сверхсшитый полистирол (СПС) может быть успешно использован в качестве носителя для синтеза Ru [5, 6] и Ru-Co [7] катализаторов гидрирования ЛК в водной среде. Было показано, что использование СПС позволяет синтезировать НЧ, состоящие, главным образом, из RuO_2. Важно подчеркнуть, что СПС, функционализированный третичными аминогруппами, позволил сформировать Ru-содержащие НЧ диаметром порядка 1-2 нм, что обеспечило 100% выход ГВЛ при температуре 100°C и парциальном давлении водорода 2 МПа за время реакции 100 мин. Для сравнения, в присутствии рутений содержащих НЧ диаметром около 4 нм, иммобилизованных в порах и на поверхности нефункционализированного СПС, достигался выход ГВЛ 83%. При этом в случае нефункционализированного СПС Ru-содержащие НЧ были склонны к образованию гроздеподобных агрегатов, расположенных ближе к внешней поверхности полимера [6].

СД-2-16

В рамках представленного исследования впервые была синтезирована аморфная ароматическая полимерная сетка с использованием фенантрена (ФЕН) в качестве мономера. Полимер был получен реакцией Фриделя-Крафтса с использованием $FeCl_3$ в качестве катализатора полимеризации и метилаля в качестве сшивающего агента. Полученный полимер обладал высокой удельной площадью поверхности (660 $м^2/г$) с преобладающей микропористостью. Более того, полимер на основе ФЕН был сульфирован (обозначен как SФЕН). Полимеры ФЕН и SФЕН использовались как носители для создания катализаторов, содержащих одиночные атомы Ru, а также небольшие субнанометровые кластеры рутения, состоящие как из металлического Ru, так и из смешанной фазы оксида рутения.

Синтезированные полимерные катализаторы были протестированы в реакции гидрирования ЛК до ГВЛ в водной среде при варьировании парциального давления водорода (1-4 МПа) и температуры (80-140°C). Было обнаружено, что активность катализатора на основе SФЕН превышает активность катализатора на основе нефункционализированного полимера (ФЕН) примерно в три раза: конверсия ЛК достигала более 90% в течение 2 ч при 120°C и 2 МПа. Стабильность катализатора Ru/SФЕН изучалась в повторных циклах. Было показано, что после второго использования состав катализатора и морфология, ответственные за наблюдаемую каталитическую активность, стабилизируются. Предположительно, атомы и небольшие кластеры рутения, служат источниками НЧ, образующихся *in situ* и остающихся относительно стабильными в условиях реакции.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 23-79-00009.

Литература:

[1] Yao Y., Wang Z., Zhao S., et al. // Catal. Today. 2014. V. 234. P. 245-250.
[2] Xu Y., Liang Y., Guo H., Qi X. // Int. J. Biol. Macromol. 2023. V. 240. 124451.
[3] Tian Y., Zhu X., Zhou S., et al. // J. Bioresour. Bioprod. 2023. V. 8. P. 198-213.
[4] Kim J., Ravi S., Kim K., et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2023.** V. 15. P. 48485-48494.
[5] Protsenko I.I., Nikoshvili L.Zh., Bykov A.V., et al. // Green Process. Synth. 2017, V. 6, P. 281-286.
[6] Protsenko I.I., Nikoshvili L.Z., Matveeva V.G., et al. // Top. Catal. 2020. V. 63. P. 243-253.
[7] Grigorev M.E., Mikhailov S.P., Bykov A.V., et al. // Catal. Today. 2021. V. 378. P. 167-175.

СД-2-17

Легирование высшего борида вольфрама атомами переходных металлов для целей катализа

Радина А.Д., Квашнин А.Г.
Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия
a.radina@skoltech.ru

В связи со сложившейся политической обстановкой перед российскими учёными особенно остро встаёт вопрос импортозамещения в самых различных областях, в том числе и в отрасли химической промышленности. На данный момент 80% катализаторов, использующихся в отечественной промышленности, являются импортными, также стоит отметить, что в их состав часто входят дорогостоящие благородные и редкоземельные металлы. Поэтому ведётся непрерывный поиск катализаторов, не уступающих существующим по эффективности, но более дешёвых. В основном, в качестве альтернативы металлам платиновой группы в составе катализаторов рассматриваются переходные металлы и их соединения, такие как карбиды, фосфиды, бориды и сульфиды.

Высшие бориды переходных металлов проявляют большую каталитическую активность, чем прочие стехиометрические соединения бора и металла. В двух предыдущих работах были теоретически предсказаны энергии адсорбции десяти атмосферных газов на поверхности высшего борида вольфрама (WB_{5-x}), а также показан энергетический барьер реакции окисления CO [1]. В дальнейшем в Институте катализа им. Борескова в Новосибирске были проведены эксперименты, которые показали высокую эффективность в качестве сокатализатора в ходе фотокаталитических реакций получения водорода из водного раствора этанола и перевода CO_2 в метан [2].

Однако в ходе каждой из реакций существуют энергетические барьеры, которые должны быть преодолены. Одним из возможных путей повышения эффективности катализатора является легирование его атомами более активных элементов. Так как высший борид вольфрама имеет довольно сложную структуру, во избежание её деформации были рассмотрены атомы металлов, имеющих радиус, близкий к радиусу вольфрама – Mo и Cr. В качестве референсного значения были выбраны энергии адсорбции в случае легирования поверхности атомом Rh, так как родий является одним из самых эффективных катализаторов.

Все вычисления выполнялись с использованием теории функционала электронной плотности при помощи программного пакета VASP. В ходе легирования один атом вольфрама из приповерхностного слоя заменялся на атом легирующей примеси. Во избежание нереалистичных взаимодействий в ходе релаксации, между поверхностями был сформирован вакуумный промежуток в 25 Å. Молекулы CO, NO, O_2 и CO_2 помещались на расстоянии 1,8 Å над активными центрами.

Таким образом показано, что каждый из атомов примеси встроился в решётку WB_{5-x}, не вызвав существенных деформаций структуры. Аналогично случаю адсорбции на поверхности чистого WB_{5-x}, молекула O_2 безбарьерно диссоциирует, что даёт возможность предположить эффективность WB_{5-x} в качестве катализатора для различных реакций окисления [3]. Однако энергии адсорбции NO и CO для легированного материала выше, чем для чистого, а диссоциации молекулы CO_2, типичной для чистого материала, в случае легирования практически не наблюдается.

Для установления причин подобных неожиданных изменений в энергиях адсорбции и связанных с ними энергетических барьерах реакций, будут проанализированы изменения в электронной плотности, происходящие при легировании, а также изменения поверхностных зарядов.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант РНФ 24-23-00125).

Литература:

[1] Radina A.D., Baidyshev V.S., Chepkasov I.V., Matsokin N.A., Altalhi T., Yakobson B.I., Kvashnin A.G. Theoretical study of adsorption properties and CO oxidation reaction on surfaces of higher tungsten boride//Scientific Reports, 2024, Vol. 14, No. 1, P. 12788.

[2] Yu. Kurenkova A., Radina A.D., Baidyshev V.S., Povalyaev P.V., Aidakov E.E., Yu. Gerasimov E., Mishchenko D.D., Zhurenok A.V., Ya. Pak A., Kozlova E.A., Kvashnin A.G. Photocatalytic H2 generation and CO2 reduction by WB5-x cocatalyst of TiO2 catalyst//Applied Surface Science, 2024, T. 661, C. 160095.

[3] Avelino C., Hermenegildo G. Supported gold nanoparticles as catalysts for organic reactions//Chemical Society Reviews, 2008, T. 37, Chemical Society Reviews, N 9, C. 2096-2126.

СД-2-18

Биокатализатор для приготовления инвертных сахарных подкормок для пчел

Сапунова Л.И.[1], Тамкович И.О.[1], Лойко И.М.[2]
1 – Институт микробиологии НАН Беларуси, Минск, Беларусь
2 – Гродненский государственный аграрный университет, Гродно, Беларусь
leonida@mbio.bas-net.by

в-Фруктофуранозидаза (*в*-D-фруктофуранозидфруктогидролаза, КФ 3.2.1.26), известная также как инвертаза, сахараза, *в*-D-фруктозидаза, катализирует реакцию гидролиза *в*-D-2,1-гликозидных связей фруктозы в молекулах *в*-фруктофуранозидов, включая сахарозу. Особенностью многих *в*-фруктофуранозидаз микробного происхождения является также их трансфруктозилирующая активность – перенос остатка *в*-D-фруктофуранозида на молекулу акцептора. В результате ферментативного трансфруктозилирования сахарозы образуются фруктоолигосахариды различной молекулярной массы, нежелательные в составе инвертного сахара (смеси D-глюкозы и D-фруктозы). Этот натуральный подсластитель помимо традиционно пищевой индустрии применяется в пчеловодстве для подкормки пчел.

Область использования *в*-D-фруктофуранозидазы постепенно распространяется на химическую промышленность, биоэнергетику, диагностику, медицину, фармацевтику, кормопроизводство [1–3], что во всем мире стимулирует исследования, нацеленные на создание ее новых технологий. Актуальными такие работы являются и для стран-членов ЕАЭС, в том числе для Республике Беларусь: растущий спрос на препараты *в*-фруктофуранозидазы и производимые с использованием биокатализатора инвертные сахарозаменители удовлетворяется, главным образом, за счет импорта.

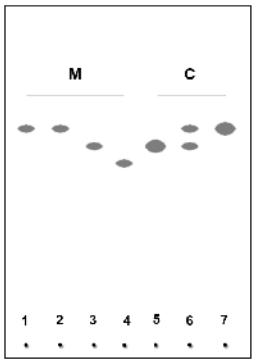
Цель работы – создание на основе нового природного штамма дрожжевого гриба опытно-промышленной технологии получения *в*-фруктофуранозидазы, не обладающей фруктозилтрансферазной активностью.

В результате выполненных исследований из сбродившего варенья выделен изолят ИНВ-SP2 дрожжевого гриба, который идентифицирован как *Saccharomyces cerevisiae* [4], запатентован [5] и депонирован в Белорусской коллекции непатогенных микроорганизмов под номером БИМ Y-358 Д. Штамм в процессе глубинного культивирования в средах простого состава активно синтезирует внутриклеточную *в*-фруктофуранозидазу, не обладающую фруктозилтрансферазной активностью. В научно-производственном центре биотехнологий Института микробиологии НАН Беларуси оптимизированы параметры культивирования штамма-продуцента, выделения и сушки фермента. В результате создана опытно-промышленная технология получения *в*-фруктофуранозидазы и нормативно-техническая документация (опытно-промышленный регламент процесса; технические условия на фермент).

СД-2-18

Наработана опытная партия препарата, стабильного при температуре ≤ 20°С в течение 12 месяцев по признаку активности *β*-фруктофуранозидазы (10 000 ед/г). Установлено, что фермент проявляет наибольшее сродство к дисахариду сахарозе (100 %), менее эффективно гидролизует трисахарид раффинозу (54 %), очень слабо – олигофруктозу (0,14 %) и полимерный субстрат инулин (0,04 %). Оптимум ферментативного гидролиза сахарозы соответствует температуре 55 °С и pH 4,5–5,0.

Длительность ферментативного процесса инверсии сахарного сиропа (50 %) зависит от дозы препарата, и при его концентрации 0,3 г/кг сахара возрастает с 16 до 54 ч при снижении температуры процесса с 50 до 20 °С. При этом фруктоолигосахариды – продукты трансферазной активности *β*-фруктофуранозидазы – в инвертном сахарном сиропе не выявляются (рис.).



М – маркеры: 1 – глюкоза, 2 – фруктоза, 3 – сахароза, 4 – раффиноза; С – сахарный сироп: 5 – до обработки ферментом, 6 – частично инвертированный; 7 – полностью инвертированный

Рис. Схема хроматограммы продуктов инверсии сахарозы с участием β-фруктофуранозидазы S. cerevisiae

Разработанный биокатализатор предназначен для приготовления инвертных сахарных подкормок для пчел – сиропов и канди. Освоение его производства планируется после завершения производственных испытаний в пчеловодстве и государственной регистрации.

Благодарности: Работа выполнена в рамках задания 5-03 подпрограммы «Промышленные биотехнологии–2025» государственной научно-технической программы «Перспективные химические и биологические технологии» (2021–2025).

Литература:

[1] Toledo L.E.T., García D.M., Cruz E.P., Intriago L.M.R., Pérez J.N., Chanfrau J.M.P. // Enzyme Food Biotechnol. Elsevier Inc., 2019. Chap. 26. P. 451–469.
[2] Pang W.C., Ramli A.N.M., Johari N.D. // Sains Malaysiana. 2019. Vol. 48, № 3. P. 523–531.
[3] Jedrzejczak-Krzepkowska M., Kalinowska H., Bielecki S. // Postepy Biochem. 2011. Vol. 57, № 4. P. 401–410.
[4] Тамкович И.О., Сапунова Л.И., Лойко И.М., Бамбиза Д.Г. // Микробные биотехнологии: фундаментальные и прикладные аспекты: сб. науч. тр. / Ин-т микробиологии НАН Беларуси; редкол.: Э.И. Коломиец [и др.]. Минск: Беларуская навука, 2023. Т. 15. С. 160–174.
[5] Сапунова Л.И., Тамкович И.О., Лойко И.М., Романова Л.В., Щетко В.А. // Патент 24198 Респ. Беларусь; заявл. 19.12.2022; опубл. 30.06.2024.

СД-2-19

Переработка техногенного кремнегеля с целью получения гранулированных цеолитов для применения в процессах осушки

Свахина Я.А., Дронова В.Р., Пягай И.Н.
Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II, Санкт-Петербург, Россия
y_svakhina@mail.ru

Кремнегель, аморфный диоксид кремния техногенного происхождения, является отходом производства фторида алюминия и содержит в своем составе около 30 % примесей фтора и алюминия. Несмотря на высокое содержание аморфного диоксида кремния, присутствующие примеси ограничивают его использование в чистом виде, в результате чего проблема очистки кремнегеля является актуальной задачей в области повышения степени переработки полезных ископаемых [1].

Очищенный от примесей кремнегель может быть использован в качестве источника кремния для получения цеолитов. Цеолиты относятся к группе алюмосиликатов, которые благодаря наличию пор и каналов в своей кристаллической структуре, имеют широкую сферу применения в процессах адсорбции, ионном обмене и катализе [2]. Высокая востребованность цеолитов особенно характерна для цеолитов LTA, производство которых составляет около 50 % от объема производства цеолитов [3].

В данной работе рассмотрена возможность переработки кремнегеля техногенного происхождения с целью получения гранулированного цеолита LTA (4A), который впоследствии может быть использован в процессах осушки газовых и жидких сред. Для этого был получен цеолит LTA из раствора силиката натрия, полученного на основе кремнегеля, из которого были предварительно удалены примеси фторида алюминия путем обработки минеральной кислотой при температуре. Гранулы цеолита LTA получали в виде экструдата цилиндрической формы, где в качестве связующего были использованы глины природного происхождения. С целью изучения влияния состава исходной смеси и температурной обработки на текстурные характеристики гранулы цеолита прокаливали для придания им механической прочности.

Данный подход к переработке техногенного кремнегеля позволит снизить негативное воздействие на окружающую среду за счет утилизации накопленного кремнегеля с целью получения аморфного диоксида кремния, силикатного раствора и цеолитов LTA, являющимися востребованными материалами на мировом рынке.

Литература:

[1] Dambrauskas T. et al. The Effect of Various Hydroxide and Salt Additives on the Reduction of Fluoride Ion Mobility in Industrial Waste // Sustainability. 2021. Vol. 13, № 3. P. 1554.
[2] Derbe T., Temesgen S., Bitew M. A Short Review on Synthesis, Characterization, and Applications of Zeolites // Adv. Mater. Sci. Eng. / ed. Fedel M. 2021. Vol. 2021. P. 1–17.
[3] Prodinger S. et al. Cation-induced speciation of port-size during mordenite zeolite synthesis // J. Mater. Chem. A. 2023. Vol. 11, № 40. P. 21884–21894.

СД-2-20

Определение параметров кристаллизации цеолитов NaA на основе техногенного кремнегеля для смягчения воды

Титова М.Е., Свахина Я.А., Пягай И.Н.
Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II, Санкт-Петербург, Россия
marina-titova-2000@mail.ru

Синтетические цеолиты NaA по своей природе являются отличными ионообменными материалами, благодаря своей развитой пористой структуре и высокой способностью к ионному обмену за счет подвижных ионов Na^+ позволяют с легкостью обменивать ионы кальция и магния, которые определяет жесткость воды. Высокая селективность к данным ионам обуславливает применение цеолитов NaA в составе моющих средств в качестве экологичной замены триполифосфату натрия [1].

Основным способом получения цеолитов NaA является гидротермальный синтез, который заключается в кристаллизации алюмосиликатного геля, полученного смешением источников кремния и алюминия. С целью повышения эффективности производства цеолитов в качестве источника кремния или алюминия могут быть использованы различные материалы техногенного происхождения, например, кремнегель может быть задействован как кремнийсодержащий ресурс.

В данной работе был рассмотрен метод получения цеолитов типа NaA из жидкого стекла на основе техногенного кремнегеля и алюминатного раствора. Техногенный кремнегель является отходом производства фторида алюминия и имеет в своем составе более 70 % аморфного SiO_2 [2]. Ввиду ограниченного примесного фазового состава кремнегеля, основным загрязняющим материалом является фторид алюминия, который может быть удален путем кислотной очистки, в результате чего полученный аморфный диоксид кремния является прекрасным кремнийсодержащим источником для синтеза цеолитов NaA. Кроме того, в работе также было изучено влияние состава алюмосиликатного геля и параметров процесса кристаллизации цеолитов на фазовый состав, структуру и степень кристалличности получаемых образцов.

Определение параметров процесса и исходного состава смеси при использовании вторичного сырья позволяет рассмотреть различные технологические аспекты и оптимизировать процесс получения цеолитов. Таким образом, установленные оптимальные значения параметров синтеза цеолитов NaA на основе техногенного кремнегеля показывают возможность использования промышленного отхода.

Литература:

[1] Koohsaryan E., Anbia M., Maghsoodlu M. Application of zeolites as non-phosphate detergent builders: A review // J. Environ. Chem. Eng. Elsevier B.V., 2020. Vol. 8, № 5. P. 104287.
[2] Dambrauskas T. et al. The Effect of Various Hydroxide and Salt Additives on the Reduction of Fluoride Ion Mobility in Industrial Waste // Sustainability. 2021. Vol. 13, № 3. P. 1554.

СД-3-1

Влияние параметров синтеза на каталитическую активность и кислородную подвижность систем $CuO\text{-}CeO_2\text{-}SiO_2$

Васюта Е.А.[1], Ксёнз А.С.[1], Лопатин М.Ю.[1], Фёдорова А.А.[1],
Тедеева М.А.[1], Машкин М.Ю.[1], Садовская Е.М.[2], Морозов И.В.[1]
1 – Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
2 – Институт катализа имени Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия
ekaterina.vasiuta@chemistry.msu.ru

В настоящее время большой интерес исследователей вызывают каталитические системы на основе оксидов меди(II) и церия(IV) за счет того, что они более доступны по сравнению с катализаторами на основе благородных металлов, а также благодаря их большей или сравнимой с ними активностью, например, в реакции окисления CO.

В данной работе синтезировали и исследовали образцы состава $CuO\text{-}CeO_2\text{-}SiO_2$, а также $CuO\text{-}SiO_2$, $CuO\text{-}CeO_2$ и CeO_2 в качестве образцов сравнения. Для получения носителей $CeO_2\text{-}SiO_2$ в качестве темплатов использовали β-циклодекстрин (β-ЦД) и мочевину, а также произвольно метилированный β-циклодекстрин (RAMEB).

Для носителей, полученных с использованием RAMEB, введение нитрата церия(III) осуществляли на стадии гелеобразования с варьированием массового соотношения CeO_2 и SiO_2 ($m(CeO_2):m(SiO_2)$ = 1:9; 3:7; 5:5). Для носителей, полученных с применением β-ЦД и мочевины, CeO_2 наносили пропиткой по влагоёмкости, соотношение $m(CeO_2):m(SiO_2)$ составляло 3:7.

Также темплатным методом с использованием цетилтриметиламмоний бромида синтезировали CeO_2. На полученные образцы $CeO_2\text{-}SiO_2$ и CeO_2 наносили CuO (массовая доля 10 %) пропиткой по влагоёмкости водным раствором нитрата меди(II). Темплат удаляли путём отжига или промыванием 30%-ым раствором H_2O_2.

Образцам присвоены шифры: CSxxY, где xx – массовое соотношение $CeO_2:SiO_2$; Y – тип используемого темплата: R – RAMEB, U – β-ЦД и мочевина. Для образцов с нанесённым оксидом меди(II) к шифру в конце добавляется символ Cu; удаление темплата промыванием 30%-ым водным раствором H_2O_2 обозначается «$_{ox}$».

Полученные носители и катализаторы исследованы методами РФА, рентгеноспектрального микроанализа, СЭМ, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, температурно-программируемого изотопного обмена кислорода, а также проведены каталитические испытания в реакциях окисления CO и толуола.

На рентгенограммах всех образцов, содержащих оксид кремния, присутствует гало в области 2Θ = 20-26°, соответствующее SiO_2, а также линии, отвечающие CeO_2 и CuO. С увеличением содержания CeO_2 в образце линии CeO_2 становятся более интенсивными, а интенсивности линий CuO отличаются слабо. Наиболее закристаллизованными являются образцы, полученные нанесением CeO_2 пропиткой по влагоёмкости. Области

когерентного рассеяния, рассчитанные для образцов по формуле Шеррера, мало отличаются до и после нанесения Cu и составляют 3-4 нм для CS37RCu, CS55Rcu и 7-8 нм для CS37UCu, CS37UoxCu.

Методом СЭМ-РСМА показано, что при введении оксида церия(IV) на стадии гелеобразования (CS37R, CS55R) распределение атомов церия по поверхности более однородное, чем при его введении пропиткой по влагоёмкости (CS37U, CS37Uox).

Определены удельная площадь поверхности (280-420 $м^2/г$) и общий объём пор образцов (0,20-0,53 $см^3/г$), установлено распределение пор по размерам. Наибольший диаметр пор наблюдается у CS37U. Для образцов, полученных введением оксида церия(IV) на стадии гелеобразования, удельная площадь поверхности уменьшается с ростом массового содержания CeO_2.

По результатам температурно-программируемого изотопного обмена кислорода установлено, что нанесение CuO приводит к уменьшению температуры начала обмена примерно на 70-80 градусов. Скорость диффузии кислорода при нанесении CuO также существенно возрастает.

В модельной реакции окисления CO для систем $CuO\text{-}CeO_2\text{-}SiO_2$, полученных введением церия на стадии гелеобразования, 100% конверсия была достигнута для всех образцов при температурах, не превышающих 240 °C. Стоит отметить особенно высокую активность образца CS37UCu, для которого 100% конверсия CO наблюдалась уже при температуре 150 °C (табл. 1).

В модельной реакции окисления толуола среди образцов CS19RCu, CS37RCu, CS37UCu, $CuO\text{-}CeO_2$ наилучший результат показал $CuO\text{-}CeO_2$, в присутствии которого реакция началась уже при 225 °C и 100% конверсия была достигнута около 400 °C. Наименее активным был образец CS37RCu, 100% конверсия на котором наблюдалась при 550 °C (табл. 1).

Таблица 1. Результаты каталитических испытаний образцов.

Окисление CO			Окисление толуола		
Образец	T_{50}, °C	T_{90}, °C	Образец	T_{50}, °C	T_{90}, °C
CS19RCu	193	209	CS19RCu	318	347
CS37RCu	220	236	CS37RCu	356	407
CS55RCu	165	202	-	-	-
CS37UCu	132	146	CS37UCu	318	337
CS37UoxCu	192	206	-	-	-
$CuO\text{-}CeO_2$	251	305	$CuO\text{-}CeO_2$	232	253
$CuO\text{-}SiO_2$	279	287	-	-	-

Благодарности: Кустову А.Л. за участие в обсуждении результатов, Петухову Д.И. и Капустину Г.И. за проведение исследований по низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, Кнотько А.В. за проведение рентгеноспектрального микроанализа, Верченко В.Ю. за проведение рентгенофазового анализа образцов.

СД-3-2

Селективное гидрирование некоторых диенов в присутствии катализатора NiMoS/MCM-41

Дай Сыцзин, Таланова М.Ю, Вутолкина А.В.
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Россия
sijingdai63@gmail.com

Ключевым процессом в производстве «чистых» топлив является процесс гидроочистки. Однако использование традиционных Co(Ni)Mo(W)S/Al2O3 катализаторов гидроочистки вызывает чрезмерное гидрирование олефиновых углеводородов и приводит к получению алканов, что, в свою очередь, приводит к значительной потере октанового числа гидрогенизата [1][2]. Также диены могут полимеризоваться и приводить к преждевременному закоксовыванию катализатора, поэтому требуется предварительное селективное гидрирование диенов до олефинов. Актуальным является разработка катализатора на основе сульфидов переходных металлов, позволяющего проводить комплексную переработку бензина каталитического крекинга, сочетающую в себе и процессы удаления сернистых соединений, и частичного гидрирования диенов до моноолефинов с целью сохранения октанового числа.

Был синтезирован и охарактеризован биметаллический катализатор на основе носителя MCM-41 - NiMoS/MCM-41. В присутствии этого катализатора было изучено гидрирование диенов разного строения: гексадиена-1,5 ($C_6$15), октадиена-1,7 ($C_8$17) и 2,5-диметилгексадиен-2,4 ($C_6$24). Схемы гидрирования субстратов представлены на схеме 1.

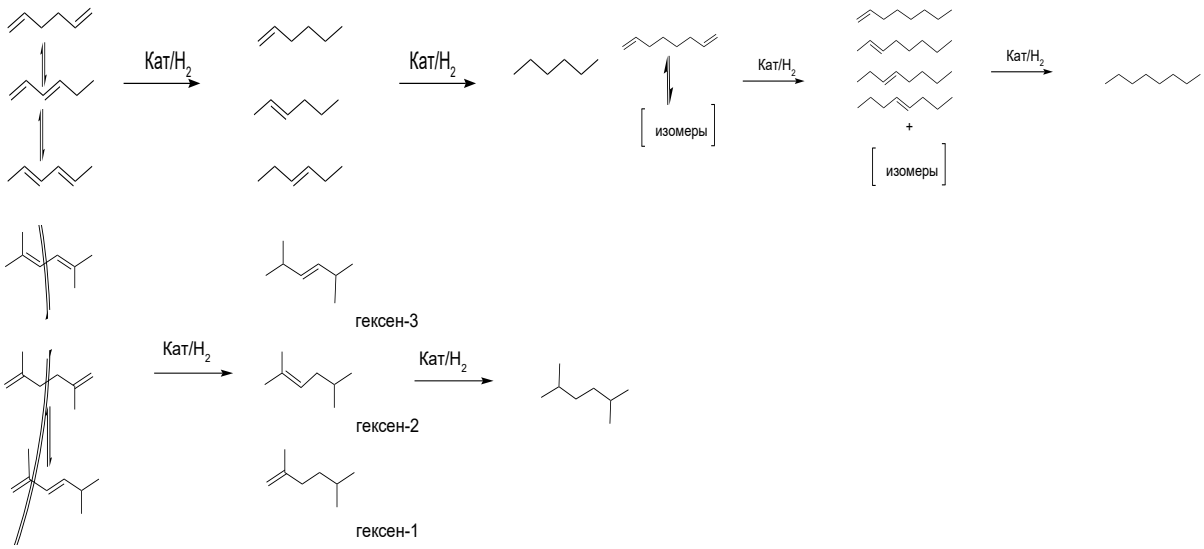


Схема 1. Гидрирование субстратов с катализатором NiMoS/MCM-41

Гидрирование изучалось при давлении 5 мПа, температура варьировалась от 280 до 340°C. Проведена оценка конверсии субстратов и состава продуктов гидрирования. Результаты показаны в таблице 1. Найдено, что за 2-4ч при 280^0C в продуктах всех

реакционных смесей присутствовали моноолефины (40-60%). При 320-340°С при гидрировании изолированных диенов растет доля насыщенных углеводородов: до 80-90% гексана и октана образуется за 2 часа, для сопряженного диена доля алкана не превышала 15-20%.

Таблица 1. Состав смеси при гидрировании субстратов с катализатором NiMoS/MCM-41

		$C6_{15}$			$C8_{17}$			$C6_{24}$		
Температура,°С	Время, ч	Моно Олефины, %	Алкан, %	Диены, %	Моно Олефины, %	Алкан, %	Диены, %	Моно Олефины, %	Алкан, %	Диены, %
280	2	60	26	14	29	15	56	37	6	57
280	4	22	74	4	35	41	24	43	7	50
320	2	32	64	4	50	22	28	37	10	53
320	6	19	79	2	32	59	9	43	21	36
340	1	46	47	7	31	44	25	61	9	30
340	2	20	79	1	8	90	2	74	13	13

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания Нефтехимия и катализ. Рациональное использование углеродсодержащего сырья (госбюджет, раздел 0110, номер ЦИТИС 121031300092-6).

Литература:

[1] Alzaid A. и др. Impact of molecular structure on the hydrogenation and oligomerization of diolefins over a Ni-Mo-S/γ-Al2O3 catalyst // Fuel. Elsevier, 2018. Т. 221. С. 206–215.
[2] Shen J., Semagina N. Inhibition of Diolefin Hydrogenation by Quinoline // Energy and Fuels. American Chemical Society, 2020. Т. 34, № 7. С. 8769–8776.

СД-3-3

Структурированный катализатор deN_2O для комбинированной схемы deNO_X в производстве азотной кислоты

Иванова Ю.А., Исупова Л.А.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

ivanova@catalysis.ru

Производство азотной кислоты один из основных источников эмиссии NO_X и N_2O в химической промышленности. В России в производстве азотной кислоты применяют традиционные системы селективного каталитического восстановления (СКВ) NO аммиаком (установки УКЛ-7 и АК-72М) или неселективное восстановление углеводородами (установка АК-72) для снижения выбросов NO_X [1]. При этом N_2O не удаляется из хвостовых газов. Установлено, что эмиссия N_2O в год от одной установки УКЛ-7 составляет более 450 т. Закись азота обладает парниковым эффектом, который в 310 раз выше, чем у CO_2 и ее выбросы также должны быть сокращены.

Комбинация двух процессов de-NO_X и de-N_2O в одном реакторе очень привлекательна. На сегодняшний день, существуют две технологии EnviNOx® от компания Uhde для комбинированного удаления N_2O и NO_X из хвостовых газов при температурах 330-600°C на цеолитном катализаторе [2], обе технологии требуют дополнительных энергозатрат на подогрев хвостовых газов до 300-500°C. Экономически выгодной может быть однореакторная схема разложения NO_X и N_2O в условиях реактора СКВ при 220-280 °C. Для такой схемы предпочтительно использовать низкотемпературный катализатор разложения N_2O с геометрией сотового блока или цилиндрических гранул. Второй слой катализатора разложения N_2O должен обладать механической прочностью и не должен создавать гидравлического сопротивления. Оксидные системы на основе кобальтовой шпинели, состава 2мас.%Cs/Co3O4, в виде фракций (0.5-0.25 мм), как чистые, полученные осаждением, так и нанесенные на корундовый носитель [3], способны эффективно разлагать N_2O. Массивные оксидные системы на основе кобальтовой шпинели более активны, чем нанесенные катализаторы.

Задачей работы является исследование возможности использования массивных гранулированных и блочных катализаторов на основе Co_3O_4, полученных методом экструзионного формования, для использования в реакторе СКВ в качестве катализаторов второй ступени для низкотемпературного разложения закиси азота.

Активность геометрически структурированных массивных катализаторов того же состава проверялась на образцах в виде цилиндрических гранул (размер 4*4 мм) и сотовом блоке (с параметром канала: ширина 2.5мм, толщина стенки 0.5 мм, плотность каналов 22шт/см^2), полученных экструзией из паст различной реологии с органическими добавками (рисунок). Низкая активность блочного образца обусловлена проблемой

получения пасты нужной реологии для формования, которые привели к потере пористой структуры и снижению удельной поверхности катализатора.

В работе показана принципиальная возможность использования массивной кобальтовой шпинели модифицированной цезием, в качестве катализатора второго слоя, как в виде цилиндрических гранул, так и в виде блоков сотовой структуры. Методика приготовления блоков сотовой структуры требует дополнительной доработки.

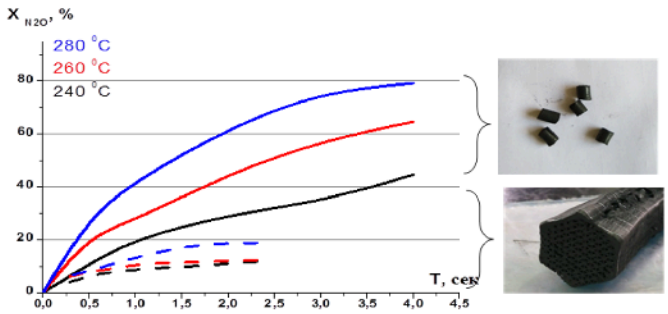


Рис. 1. Каталитическая активность катализаторов на основе Co-шпинели в реакции разложения N_2O (в смеси 0.15%N_2O+3.6%O2+3%H_2O в He), полученных экструзионной формовкой гранул и блока.

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

Литература:

[1] Чумаченко В.А., Исупова Л.А., Иванова Ю.А., Овчинникова Е.В., Решетников С.И., Носков А.С. // Химия в интересах устойчивого развития. 2020. Т.28. №2. С.210-219.
[2] Groves M.C.E., Sasonow A. // Journal of Integrative Environmental Sciences. 2010. V. 7 (S1). P. 211-222.
[3] Isupova L.A., Ivanova Yu.A., Russian Journal of Physical Chemistry A. 2021. V.95. N3. P.503-511.

СД-3-4

Исследование оксидных катализаторов дегидрирования пропана в пропилен

Каичев В.В., Винокуров З.С., Чесалов Ю.А., Горбунова А.С., Шутилов А.А., Чернов А.Н., Колтунов К.Ю., Соболев В.И.
Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
vvk@catalysis.ru

Синтезирован ряд катализаторов на основе оксидов галлия, ванадия и цинка с применением в качестве носителей оксидов ZrO_2, TiO_2, SiO_2 и Al_2O_3. Проверена их активность в реакции дегидрирования пропана в проточном реакторе при атмосферном давлении при температуре 620°C. Установлено, что оксид галлия проявляет высокую каталитическую активность, которая заметно увеличивается при допировании его лантаном. Проведены исследования атомного строения катализаторов методами рентгеновской дифракции, спектроскопии комбинационного рассеяния света, ИК-Фурье спектроскопии, низкотемпературной адсорбции азота, РФЭС и ПЭМ-ВР. Для катализаторов с максимальной активностью проведены *in situ/operando* исследования методами рентгеновской дифракции, ИК-Фурье спектроскопии диффузного отражения и РФЭС. На основании полученных данных предложена модель строения активных центров.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 24-13-00217.

СД-3-5

Влияние соотношения кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств алюмомолибденового катализатора на характер превращений углеводородов

Карпова Т.Р., Лавренов А.В., Моисеенко М.А., Степанова Л.Н.
Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН, Омск, Россия
ktr@ihcp.ru

Системы на основе оксида молибдена представляют собой один из важнейших классов гетерогенных катализаторов, которые широко применяются в промышленных процессах гидроочистки [1, 2], гидрокрекинга [3] и метатезиса [4, 5]. Среди них особое внимание уделяется алюмомолибденовым катализаторам, отличающимся не только активностью и развитой пористой структурой, но и высокой термической стабильностью и механической прочностью, что принципиально важно для их длительной эксплуатации и регенерации.

В зависимости от условий получения алюмомолибденовые катализаторы могут проявлять активность в самых разных реакциях превращения углеводородов, в том числе протекающих по различным механизмам. Варьируя условия приготовления и предварительной обработки, природу носителя, химический состав, можно получать катализаторы с разным строением и дисперсностью соединений молибдена, которые обеспечивают формирование активных центров реакций метатезиса, гидрирования/дегидрирования, гидрогенолиза, изомеризации, олигомеризации и крекинга углеводородов.

Регулирование соотношения кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств алюмомолибденового катализатора, прежде всего, можно достичь за счет варьирования условий его предварительной обработки. В рамках данной работы изучено влияние среды (воздух, аргон, водород) при высокотемпературной обработке катализатора MoO_3/Al_2O_3 на его физико-химические и каталитические свойства в различных процессах превращения пропилена и пропана.

Показано, что в зависимости от условий активации алюмомолибденового катализатора меняется состояние его поверхности и соответственно кислотные и окислительно-восстановительные свойства, что в свою очередь приводит к изменению его поведения в катализе.

Превращение пропилена в присутствии катализатора MoO_3/Al_2O_3 протекает по двум основным направлениям: метатезис с образованием этилена и бутенов, и олигомеризация с образованием углеводородов C_{5+}. При высокотемпературной обработке катализатора MoO_3/Al_2O_3 в окислительной и инертной средах на его поверхности формируются преимущественно изолированные поверхностные соединения Mo^{6+}, выступающие в роли предшественников активных центров реакции

метатезиса. Активация катализатора в токе инертного газа облегчает процесс формирования активных центров метатезиса – карбеновых комплексов молибдена с молекулами пропилена. Обработка в водороде приводит к частичному восстановлению соединений молибдена и увеличению степени их агломерации, т.е. к уменьшению количества активных центров метатезиса и, как следствие, к более интенсивному протеканию реакции олигомеризации на кислотных центрах катализатора.

В то же время образование в ходе восстановительной обработки соединений молибдена в степени окисления +4 и +5 обеспечивает высокую активность катализатора в реакциях дегидрирования и ароматизации пропана. Кроме того, увеличение количества Льюисовских кислотных центров на поверхности катализатора, подвергнутого обработке в восстановительной среде, сопровождается ростом глубины протекания реакций крекинга и переноса водорода. Доля углеводородов C_4 и C_5+ в продуктах превращения пропана выше для катализаторов, активированных в воздухе и аргоне, и характеризующихся более высокой плотностью Бренстедовских кислотных центров, на которых протекают реакции олигомеризации и конденсации продуктов дегидрирования.

Таким образом, показано, что в зависимости от условий предварительной обработки алюмомолибденового катализатора возможно его использование для проведения как гидро-дегидрогенизационных, так и кислотно-контролируемых процессов, а также специфических реакций метатезиса углеводородов.

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] Song C. // Catalysis Today. 2003. V. 86. P. 211-263.
[2] Behnejad B., Abdouss M., Tavasoli A. // Petroleum Science. 2019. V. 16, P. 645–656.
[3] Yang J., Zuo T., Lu Y., Zeng W., Lu J. // Journal of Fuel Chemistry and Technology. 2019. V. 47. 9. P. 1053-1066.
[4] Mol J. // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2004. V. 213. P. 39-45.
[5] Lwin S., Wachs I. E. // ACS Catalysis. 2014. V. 4. P. 2505-2520.

СД-3-6

Процесс производства нитрила акриловой кислоты аммонолизом пропилена

Кузьмина Р.И.[1], Бодров А.С. [1], Макеев М.А.[2]
1 – ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», Саратов, Россия
2 – РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, Москва, Россия
kuzminaraisa@mail.ru

Процесс аммонолиза пропилена, в основе которого лежит реакция совместного каталитического окисления пропилена и аммиака кислородом воздуха, остается ведущим процессом производства нитрила акриловой кислоты.

В настоящее время этим процессом производится более 95% от мирового потребления акрилонитрила – мономера для производства акриловых волокон текстильного и технического назначения, а также дивинилнитрильного каучука.

Каталитическое аммоксидирование пропилена осуществляется при температуре 420-450°С и давлении 0.149 - 0.181 МПа. В кипящем слое сложного полиметаллического катализатора параллельно с нитрилом акриловой кислоты образуются синильная кислота и ацетонитрил. Побочными продуктами технологического процесса являются акролеин, ацетальдегид и ацетон, образование которых снижается при избытке аммиака.

Последовательно и параллельно протекающие реакции, приводящие к образованию указанных веществ и побочно дающих уксусную, акриловую кислоты и оксиды углерода, протекают на многокомпонентных системах молибдата висмута, модифицированных железом, никелем, кобальтом и целым рядом других металлов.

Нами установлено, что в лабораторном реакторе проточного типа в кипящем слое модифицированного молибдата висмута на силикагеле при 440°С и давлении 0.75 атм обеспечивается конверсия пропилена до 98 %, с выходом нитрила акриловой кислоты 76% вес., синильной кислоты и ацетонитрила соответственно 6,5% и 1,5% вес. Содержание оксида углерода составило 4,7 % вес., а диоксида углерода – 9,9% вес

Исследование поверхности катализатора показано, что при удельной поверхности 44 $м^2/г$ молибдат висмута на оксиде кремния, модифицированный железом, церием, никелем, магнием и цезием из водных растворов их солей, характеризуется широким диапазоном пор (30-400Å) со значительным количеством пор от 30 до 75 Å.

Рентгенофазовый анализ катализатора указывает на наличии основных фаз: молибдата висмута (γ-Bi_2MoO_6) и железа (III), молибдата церия(III), твердого раствора молибдатов никеля(II) и магния. Зафиксирована примесная фаза - гидрат гидроксида-молибдата висмута $BiMo_2O_7(OH)(H_2O)_2$.

Анализ морфологии указывает преимущественно на сглаженные частицы шарообразной формы диаметром в диапазоне 5-50 мкм. Картирование элементного состава показывает, что частицы катализатора, имеют выступы, в которых сконцентрированы кремний, кислород, молибден и железо. На сколе разрушенной частицы повышенно содержание железа, снижено содержание кремния и кислорода.

СД-З-7

Механохимическое диспергирование перовскитов $LaNiO_3$ и $SmCoO_3$ с карбидом кремния – эффективный подход к созданию устойчивых к зауглероживанию катализаторов углекислотной конверсии метана в синтез-газ

Локтев А.С.[1,2], Дедов А.Г. [1,2]

1 – Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия
2 – Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина, Москва, Россия
al57@rambler.ru

Процесс углекислотной конверсии метана (УКМ) является предметом многочисленных исследований как подход к утилизации парниковых газов – диоксида углерода и метана, а также к получению водорода и продуктов нефтехимии из возобновляемого сырья - биогаза [1]. Промышленная реализация процесса УКМ требует создания селективных и стабильных катализаторов. Перспективными катализаторами УКМ являются никелаты и кобальтаты редкоземельных элементов структуры перовскита [2-4]. Ранее нами были протестированы в УКМ перовскиты $LaNiO_3$ и $SmCoO_3$, синтезированные термическим разложением гетерометаллических лантан-никелевого [3] и кобальт-самариевого [4] комплексных соединений. Оба катализатора показали высокий выход синтез-газа, но в течение нескольких часов подверглись значительному зауглероживанию, что приводило к блокированию газового потока в реакторе. Уменьшить зауглероживание удавалось в результате проведения сложной процедуры сверхкритического антисольвентного осаждения исходного гетерометаллического комплекса [4].

В данной работе разработан более простой подход к повышению устойчивости к зауглероживанию в УКМ перовскитов $LaNiO_3$ и $SmCoO_3$, синтезированных термическим разложением гетерометаллических лантан-никелевого и кобальт-самариевого комплексных соединений по методикам, описанным в [3,4].

В [3,4] и ряде других работ по использованию в процессе УКМ кобальтатов и никелатов редкоземельных элементов перовскитной структуры показано, что исходный перовскит преобразуется в композит, состоящий из частиц металлических никеля или кобальта, диспергированных в матрице оксидов РЗЭ. При этом уменьшению зауглероживания образующихся композитов способствует уменьшение размеров формирующихся частиц металлов. Этому, в свою очередь, может способствовать введение перовскитов в матрицу различных носителей.

С этой целью перовскиты $LaNiO_3$ и $SmCoO_3$, подвергли механическому диспергированию с карбидом кремния (SiC1-S2/3-M β-SiC 2-3mm spheric, SICAT, Германия) - материалом, характеризующимся химической стабильностью и высокой теплопроводностью, широко используемым как инертный носитель в гетерогенном

катализе [5]. Диспергирование проводили в шаровой мельнице, используя шарики из карбида вольфрама.

Полученные материалы испытывали в УКМ, нагревая до 900 °С в метан-углекислотной смеси и далее варьируя температуру. На композите, содержавшем $LaNiO_3$ (70% мас.) и SiC, при 900 °С достигнуты выходы CO и H_2 90%. При снижении температуры до 700 °С выходы CO и H_2 составили 39%, а при последующем нагреве до 900 °С вновь достигли 90%. Согласно данным термогравиметрического анализа (ТГА) отработанного катализатора, уменьшение массы, вызванное сгоранием углеродистых отложений, составило 10%, что в 4 раза меньше, чем при проведении УКМ на $LaNiO_3$, не содержавшем карбид кремния.

Композит, содержавший 30% мас. $SmCoO_3$, и SiC, при 900 °С показал выходы CO и H_2 80%. Последующее снижение температуры до 800 °С привело к уменьшению выходов CO и H_2, соответственно, до 66% и 56%. Дальнейшее снижение температуры до 700 °С уменьшило выход CO до 28% и выход H_2 до 20%. При 600 °С образовывались лишь следовые количества синтез-газа. Но при последующем нагреве катализатора до 900 °С выходы CO и H_2 возросли до 92%. ТГА отработанного катализатора показал потерю массы, связанную со сгоранием углеродистых отложений лишь в 3% мас.

По данным рентгеновской дифрактометрии порошка отработанных катализаторов материал, содержавший $LaNiO_3$ и SiC образовал композит металлического никеля и силиката лантана $La_{1,59}SiO_{4,38}$. Материал, состоявший из $SmCoO_3$, и SiC, преобразовался в композит, содержащий металлический кобальт, SiC и силикат $Sm_2Si_3O_{13}$.

Полученные результаты показывают, что механохимическое диспергирование никелата лантана или кобальтата самария с карбидом кремния позволяет получить эффективные предшественники катализаторов углекислотной конверсии метана в синтез-газ, не подвергающихся существенному зауглероживанию, в отличие от катализаторов на основе перовскитов, не содержащих карбид кремния.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 20–13–00138 и государственного задания ИНХС РАН.

Литература:

[1] Jang W.-J., Shim J.-O., Kim H.-M., Yoo S.-Y., Roh H.-S. // Catal. Today. 2019. V.324. P.15-26.
[2] Srikar B., Md. Ashraful A., Swarom K., James J.S. // Catal. Today. 2021. V. 365. P. 2 – 23.
[3] Gavrikov A.V., Ilyukhin A.B., Belova E.V., Yapryntsev A.D., Khrushcheva A.V., Loktev A.S. // Appl. Organomet. Chem. 2022. V.36. e6519.
[4] Gavrikov A.V., Loktev A.S., Ilyukhin A.B., Mukhin I.E., Bykov M.A., Maslakov K.I., Vorobei A.M., Parenago O.O., Sadovnikov A.A., Dedov A.G. // Dalton Transactions. 2022. V. 51. P. 18446–18461.
[5] Westphalen G., Baldanza M.A.S., de Almeida, A.J., Salim V.M.M., da Silva M.A.P., da Silva V.T. // Catal Lett. 2022. V. 152. P. 2056–2066.

СД-3-8

Контроль селективности синтеза Фишера-Тропша на Co/SiO_2 катализаторах путем рециркуляции хвостовых газов

Митченко С.А., Яковенко Р.Е.
Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, Новочеркасск, Россия
samit_RPt@mail.ru

Синтез Фишера-Тропша (СФТ) – конверсия сингаза (смесь H_2 и CO) в углеводороды – в настоящее время стал одной из наиболее успешных платформ в С1-химии. Этот процесс первоначально вызывал интерес в сферах, связанных с энергетикой и транспортом: основными целевыми продуктами СФТ являются жидкие углеводороды, служащие моторным топливом. В последнее время этот аспект СФТ переживает ренессанс в связи с глобальным потеплением, которое, как полагают, вызвано антропогенными выбросами парниковых газов. Биотопливо, синтезированное путем конверсии получаемого из растительной биомассы сингаза является углеродно-нейтральным, поскольку CO_2 поглощается в процессе фотосинтеза во время роста биомассы. Однако несмотря на более высокое качество и экологичность такого топлива, в настоящее время оно не может конкурировать с более дешевым ископаемым горючим. Это заставляет искать способы сдвига селективности процесса в сторону продуктов с более высокой добавленной стоимостью, таких как длинноцепочечные α-олефины или парафины C_{19+} ("ФТ-воски").

Существует два способа изменения селективности каталитического процесса: путем выбора соответствующих технологических условий, либо путем адаптации рецептуры катализатора. Высокую селективность по олефинам в СФТ на Co катализаторах обычно связывают с наличием карбида кобальта на поверхности катализатора. Поэтому основные усилия направлены на модификацию катализатора для повышения его селективности к олефинам путем добавления промоторов, способствующих образованию фазы карбида кобальта [1]-[3]. Однако Co_2C-катализаторам свойственна высокая селективность по нежелательным газообразным продуктам, которая усугубляется низкой конверсией CO [2]. Такое сочетание свойств катализатора сильно ограничивает производительность процесса по олефинам. Нам представляется более рациональным управление селективностью процесса путем изменения технологических параметров: всегда предпочтительнее использовать универсальный катализатор и, в зависимости от потребностей рынка, регулировать селективность процесса изменяя условия его проведения.

В настоящей работе мы показали возможность варьирования селективности от ФТ-восков C_{19+} до олефинов C_{5+} в СФТ на обычном кобальтовом катализаторе путем простого изменения условий процесса – применением режима рециркуляции отходящих газов в

работе стандартного трубчатого реактора с неподвижным слоем. Предложены объяснения наблюдаемых эффектов, а также пути их практического использования.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, государственное задание FENN-2024-0002.

Литература:

[1] Lin T., Yu F., An Y., Qin T., Li L., Gong K., Zhong L., Sun Y. // Accounts of Chemical Research. 2021. Vol. 54. P. 1961-1971

[2] Zhong L., Yu F., An Y., Zhao Y., Sun Y., Li Z., Lin T., Lin Y., Qi X., Dai Y., Gu L., Hu J., Jin S. // Nature. 2016. Vol. 538. P 84-87.

[3] Gong K., Wei Y., Dai Y., Lin T., Yu F., An Y., Wang X., Sun F., Jiang Z., Zhong L. // Applied Catalysis B: Environmental. 2022. Vol. 316. 121700.

СД-3-9

Окислительное дегидрирование этана с использованием катализаторов на основе станнатов щелочноземельных металлов

Мишанин И.И.[1], Богдан Т.В.[2], Азаров К.В.[1], Мащенко Н.В.[1], Богдан В.И.[1,2]
1 – Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва, Россия
2 – Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
mishanin@ioc.ac.ru

Активное исследование станнатов щелочноземельных металлов объясняется их уникальными свойствами, обеспечивающими широкий спектр практического применения. Станнаты щелочно-земельных металлов показали каталитическую активность в альдольно-кротоновой конденсации ацетона и спиртов [1-7]. Кроме того, метастанат кальция $CaSnO_3$ проявляет фотокаталитическую активность в риформинге водно-этанольных растворов с целью генерации водорода, а также в процессах очистки воды от органических загрязнителей; его рассматривают как перспективный материал для анода литий-ионных батарей, фоточувствительный элемент в датчиках.

В настоящей работе впервые окислительное дегидрирование этана проведено на твердоосновных катализаторах на основе станнатов щелочноземельных металов. Проанализировано влияние температуры, окислителя (O_2 или CO_2), состава исходной газовой смеси на активность и селективность указанных образцов в процессе ОДЭ.

С использованием современных физико-химических методов: РФА, РФЭС, Мёссбауэровская спектроскопия ^{119}Sn, – установлены структура фазовый и состав, зарядовое состояние и площадь поверхности. В ходе исследования структуры катализаторов до и после реакции обнаружены значительные фазовые изменения, протекающие в водородсодержащей среде. Оценена стабильность полученных систем и возможность регенерации.

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-73-00196, https://rscf.ru/project/24-73-00196/».

Литература:

[1] Т. В. Богдан, А. Е. Коклин, И. В. Мишин, Н. В. Мащенко, А. В. Смирнов, А. Р. Саварец, В. И. Богдан. // Известия Академии наук. Серия химическая. 2022. № 9. С. 1930-1939.
[2] Т. В. Богдан, А. Е. Коклин, Н. В. Мащенко, В. И. Богдан // Журнал физической химии. 2022. Т.96. N11. С. 1569-1577.
[3] Т. В. Богдан, П. А. Красников, А. В. Смирнов, А. Е. Коклин, Н. В. Мащенко, В. И. Богдан. // Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах. 2022. Т. 507. С. 67-73.
[4] Г.А. Вещицкий, А.В. Смирнов, Н.В. Мащенко, А.Е. Коклин, В.И. Богдан. // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2021. Т.16. N2. С. 57-62.
[5] А. Р. Саварец, Т. В. Богдан, А. Е. Коклин, Н. В. Мащенко, В. И. Богдан. // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2022. Т. 17. № 4. С. 71–83.
[6] Т. В. Богдан, А. Р. Саварец, Н. В. Мащенко, А. Е. Коклин, О. П. Ткаченко, В. И. Богдан // Известия Академии наук. Серия химическая. 2024. Т.73. N5. С. 1165–1175.
[7] T. V. Bogdan, A. E. Koklin, N. V. Mashchenko, V. I. Bogdan // Mendeleev Communications. 2024. V. 34, N 2. P. 218–220.

СД-3-10

Стабильность никель-молибденового катализатора в процессе превращения этилена в пропилен

Моисеенко М.А., Карпова Т.Р., Лавренов А.В.
Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН, Омск, Россия
moiseenko@ihcp.ru

Среди целевых способов производства пропилена особый интерес представляет процесс превращения этилена в пропилен, основанный на осуществлении последовательных реакций димеризации этилена в бутен-1, изомеризации бутена-1 в бутены-2 и их метатезиса с этиленом. Данный комплекс превращений может осуществляться либо в присутствии нескольких катализаторов, либо под действием одного полифункционального катализатора. Однако актуальной остаётся проблема быстрой дезактивации полифункциональных систем, а также решение вопросов эффективности их регенерации и многократного использования.

В рамках данной работы проведено исследование стабильности полифункционального катализатора $NiO\text{-}MoO_3/Al_2O_3$ в процессе превращения этилена в пропилен. Каталитические испытания проводили в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора при температуре 100-250°C, давлении близком к атмосферному и массовой скорости подачи этилена (МСПС) 0,25-2 $ч^{-1}$.

Установлено, что наиболее стабильная работа катализатора наблюдается при температуре 150°C. В течение трех часов процесса степень превращения этилена превышает 79 %, а выход пропилена около 50 мас.%. Повышение температуры не приводит к росту степени превращения этилена, но негативно сказывается на селективности образования пропилена и стабильности работы катализатора. Анализ распределения продуктов реакции в зависимости от продолжительности работы катализатора указывает на то, что при температуре выше 150°C в первую очередь дезактивации подвергаются активные центры реакций метатезиса. С ростом массовой скорости подачи сырья степень превращения этилена и выход пропилена снижаются. Максимальные значения наблюдаются при МСПС 0,25 $ч^{-1}$. При уменьшении времени контакта основным направлением превращения этилена является олигомеризация с образованием бутенов и гексенов.

Исследование дезактивированных катализаторов показало, что главной причиной дезактивации может являться не только коксообразование, но и изменение степени окисления молибдена от Mo^{+6} до Mo^{+5}/Mo^{+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.

СД-З-11

Оптимизация электродов и условий проведения электрохимических процессов катодного синтеза H_2O_2 и окисления этиленгликоля с использованием реактива Фентона

Приданников М.Д.[1,2], Селищев Д.С.[1,2], Грибов Е.Н.[1], Лебедева М.В.[1,2], Козлов Д.В.[1,2]
1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
2 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия
m.pridannikov@g.nsu.ru

Этиленгликоль (ЭГ) — важное органическое соединение, которое используется в составе противообледенительных жидкостей в аэропортах. В результате, вблизи аэропортов могут обнаруживаться большие концентрации ЭГ (до 25000 мг/л), тем самым создавая опасность для живых организмов [1]. Одним их перспективных технологий окисления ЭГ в воде является электрохимическое окисление с использованием реактива Фентона («электро-Фентон»), характеризующееся высокой эффективностью. Пероксид водорода H_2O_2, образующийся в результате двух-электронного катодного электровосстановления кислорода (1) реагирует с ионами Fe^{2+} (2) с образованием гидроксильных радикалов $\mathrm{OH}\cdot$, которые обладают сильными окислительными свойствами, благодаря чему окисляют большинство органических загрязнителей (3). Образовавшиеся ионы Fe^{3+} восстанавливаются до ионов Fe^{2+} на катоде (4) и процесс окисления повторяется.

Таким образом, процесс очистки воды методом «электро-Фентона» является экологически чистым, ввиду отсутствия вторичных загрязняющих веществ. Лимитирующей стадией процесса является восстановление растворенного кислорода до пероксида водорода. Основными проблемами на данном этапе являются низкая растворимость кислорода, а также низкая селективность образования пероксида водорода, поскольку может протекать также 4-х электронное восстановление кислорода до воды. Известно, что перспективными катализаторами электрохимического синтеза H_2O_2 являются углеродные материалы, благодаря своей электрохимической стабильности, высокой удельной поверхности и высокой электропроводности. Целью данной работы является исследование кинетических закономерностей серии углеродных тканей в процессах электрохимического синтеза пероксида водорода и окисления этиленгликоля методом «электро-Фентона», а также определение оптимальных условий проведения данных процессов.

Электрохимическая ячейка состояла из стакана объемом 0.5 л, анода и катода. В качестве катодных материалов исследованы коммерческие углеродные ткани, включая активированные и модифицированные углеродными нанотрубками, изготовленные в виде ершика с использованием металлической проволоки (Рисунок 1). Анодом служил PbO_2, нанесенный на полый цилиндр, изготовленный из титановой сетки (Рисунок 1), либо на титановую пластину. Начальное содержание ЭГ составило 500 мг/л. В работе

были определены оптимальная плотность тока, исследовано влияние формы анода и типа катодных материалов на эффективность процессов окисления ЭГ и синтеза пероксида водорода.

Показано, что более высокая скорость образования пероксида водорода достигается при использовании анода в форме пластины, а в качестве катода – ершик из углеродной ткани, полученный с использованием титановой проволоки (Рисунок 1). Показано, что более эффективным является электрод в виде пластины, имеющий более низкую площадь поверхности и, следовательно, более низкую скорость разложения пероксида водорода. Более низкая активность катодов на основе медной проволоки связана с катализируемом ионами меди разложении H_2O_2, в отличие от ионов титана [2].

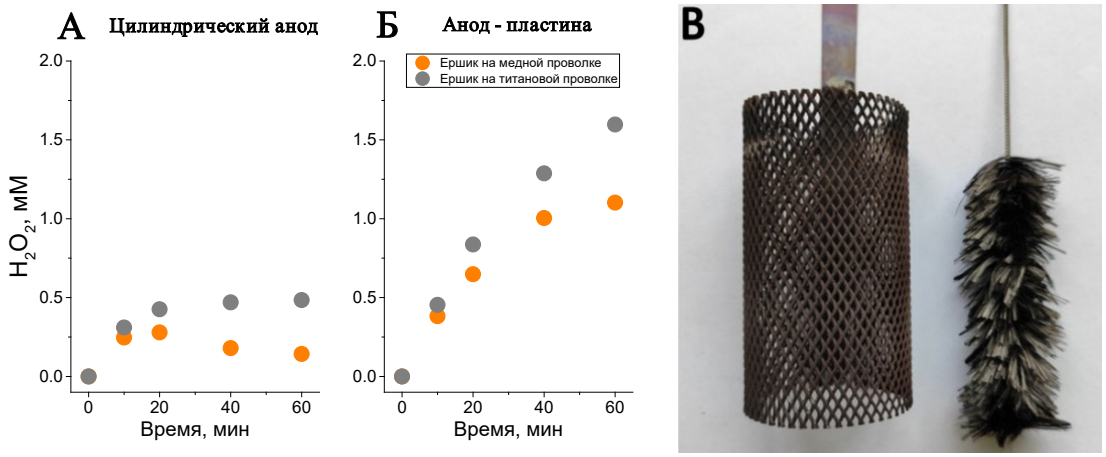


Рисунок 1. Зависимость скорости образования пероксида водорода от времени для цилиндрического анода (А) и пластины (Б). В – цилиндрический анод (слева) и «ершик» из углеродной ткани CIKA на титановом стержне (справа).

Обнаружено, что наиболее эффективным материалом из испытанных для синтеза пероксида водорода и окисления ЭГ является немодифицированная углеродная ткань CIKA.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки по заказу Новосибирского государственного университета, проект № FSUS-2025-0014. Работа поддержана грантом Министерства науки и высшего образования РФ на проведение крупных научных проектов по приоритетным направлениям научно-технологического развития (проект № 075-15-2024-646).

Литература:

[1] Araña, J., Méndez, J. O., Melián, J. H., Rodríguez, J. D., Díaz, O. G., & Peña, J. P. // Applied Catalysis B: Environmental. 2012. 113, 107-115.
[2] Sigel, H. // Angewandte Chemie International Edition in English. 1969. 8(3), 167-177.

СД-3-12

Новый подход к процессу улавливания CO_2 из дымовых газов

Рудакова А.В.[1], Буланин К.М.[1], Меньщиков И.Е.[2], Фу Д.[3], Ванг Л.[3]
1 – Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
2 – Институт физической химии РАН, Москва, Россия
3 – Северо-Китайский университет электроэнергетики, Баодин, Китай
aida.rudakova@spbu.ru

На сегодняшний день крупномасштабные процессы улавливания CO_2 после сжигания топлив, главным образом, используют метод абсорбции из водных растворов аминов [1, 2]. Метод химического поглощения имеет ряд преимуществ перед другими технологиями. Вместе с тем остро стоит проблема уменьшения энергии регенерации абсорбента в процессе с использованием традиционного абсорбента моноэтаноламина. С другой стороны, использование таких кислотных катализаторов, как оксиды переходных металлов, оксид алюминия или цеолит H-ZSM-5,[3] для промотирования процесса десорбции CO_2 также ведутся давно, однако этот способ оптимизации системы не достиг уровня промышленного использования по причине нестабильности работы катализатора.

В настоящей работе нами предлагается новое решение для оптимизации процесса улавливания CO_2 методом абсорбции. Подход заключается в объединении жидкого абсорбента в обедненном по воде растворителе с твердым катализатором, в качестве которого предлагается использование отходов теплоэлектростанций, функционализированного углеродными материалами. Рисунок 1 иллюстрирует схему предлагаемого подхода.

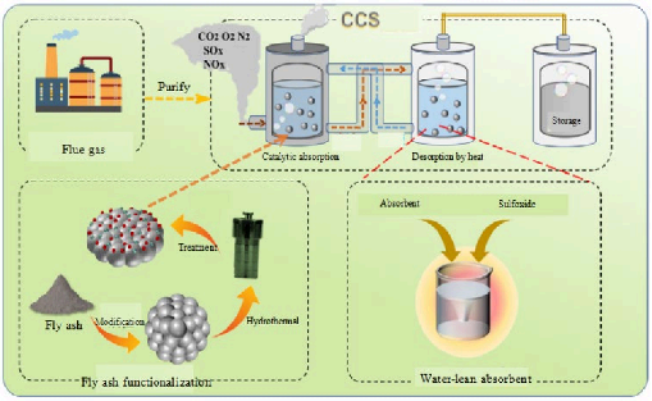


Рис. 1. Схема улавливания углекислого газа из дымовых газов путем соединения твердого катализатора с жидким абсорбентом на основе сульфоксида

Благодарности: Работа выполнена в рамках проектной деятельности Российско-Китайского центра нейтрализации углерода.

Литература:

[1] Kiani A., et al. // Front. Energy Res. 2020. V. 8. P. 92.
[2] Bazhenov S., et al. // Sustainable Materials and Technologies. 2022. V. 33, e00452.
[3] R. Idem, et al. // Patent WO2011120138A1. 2011.

СД-3-13

Каталитическая конденсация 3-карена с формальдегидом

Сидоренко А.Ю.[1], Халимонюк Т.В.[1], Ильина И.В.[2], Ли-Жуланов Н.С.[2], Патрушева О.С.[2], Волчо К.П.[2], Салахутдинов Н.Ф.[2], Мурзин Д.Ю.[3], Агабеков В.Е.[1]

1 – Институт химии новых материалов НАН Беларуси, Минск, Беларусь

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

3 – Университет Або Академи, Турку, Финляндия

Camphene@gmail.com

3-Карен является одним из основных компонентов скипидара и широко используется для получения продуктов различного функционального назначения [1]. Впервые систематически исследована конденсация 3-карена с формальдегидом (ФА, рис. 1) для одностадийного получения *транс*-4-гидроксиметил-2-карена (вальтерола), коммерчески значимого душистого соединения [2].

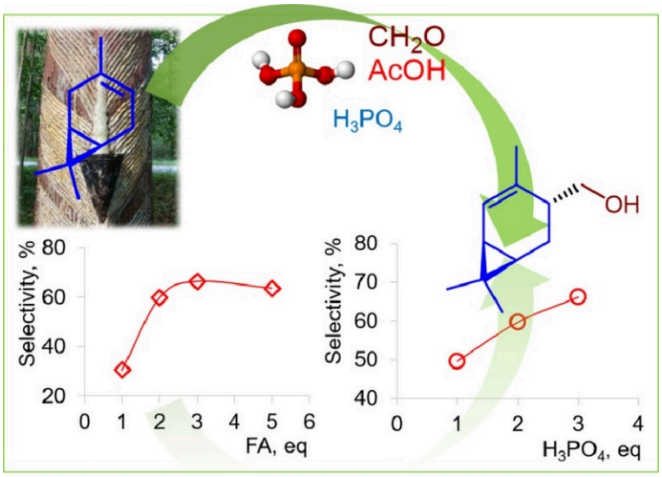


Рис. 1. Конденсация 3-карена с ФА ([2], CC BY 4.0 DEED)

Традиционные кислоты Бренстеда и Льюиса, а также алюмосиликаты (галлуазит, монтмориллонит и др.) способны катализировать реакцию в уксусной кислоте, однако селективность по вальтеролу ограничивается его дальнейшими превращениями за счет (i) ацетилирования и (ii) присоединения второй молекулы ФА. Продукты вторичной конденсации с ФА преимущественно образуются в присутствии $ZnCl_2$ и $LiClO_4$, а присоединение AcOH происходит на алюмосиликатах. Наибольшая селективность по *транс*-4-гидроксиметил-2-карену (при конверсии 3-карена 50,0%) наблюдается в присутствии H_3PO_4 (до 67,0%). Выход целевого терпеноида увеличивается при избытке ФА или катализатора (рис. 1), поскольку концентрация активной (протонированной) формы формальдегида является ключевым фактором в реакции. Синтез целевого продукта масштабирован до 25 г, показана возможность рециклинга 3-карена.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ (Х23РНФ-028) и РНФ (23–43–10019).

Литература:

[1] Sadowska, G. Gora J. // Perfumer & Flavorist, 1982. Vol. 7. P. 52–56.

[2] . Sidorenko A.Yu., Kurban Yu.M., Khalimonyuk T.V. [et. al.] // Mol. Catal. 2024. Vol. 552. 113627.

СД-3-14

Разработка малотоннажной технологии синтеза ди-*пара*-ксилиленов – материалов для современных изолирующих покрытий

Пай З.П., Круглякова О.В., Сергеев Е.Е., Хлебникова Т.Б.
Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
khleb@catalysis.ru

Поли-*пара*-ксилиленовые покрытия используются для изоляции радиоэлектронной аппаратуры от разрушающих воздействий окружающей среды, в том числе в жестких условиях эксплуатации. Благодаря химической инертности и биосовместимости, поли-*пара*-ксилиленовые покрытия также применяются в изготовлении биомедицинских устройств, фармпрепаратов, полиграфической продукции и др. Нанесение такого покрытия на изделие осуществляется в специальных установках методом вакуумной пиролитической полимеризации исходного сырья – ди-*пара*-ксилилена (ДПК) или [2.2]–парациклофана и его производных (Рис. 1). Образующееся покрытие при толщине 5-15 мкм обладает высокой равномерностью и защитными свойствами, в том числе на изделиях с профилем высокой степени сложности [1].

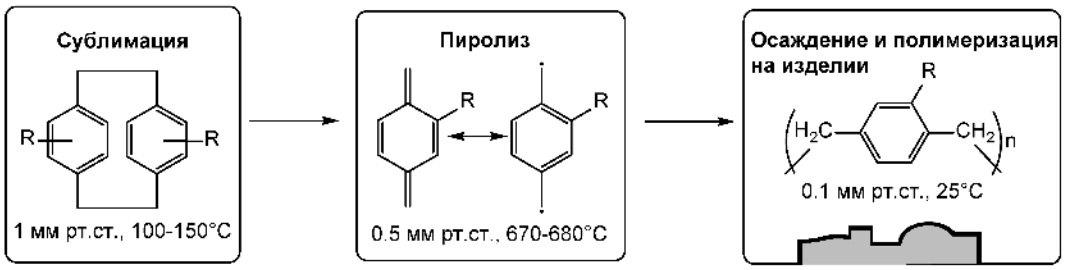


Рис. 1. Схема образования поли-пара-ксилиленового покрытия

Способ получения ДПК для крупнотоннажного производства основан на пиролизе *пара*-ксилола при 900 - 1000 °C, в результате которого парациклофан образуется в смеси с другими продуктами и его выход не превышает 8-10% [2]. Поскольку в РФ рынок сбыта ДПК развит недостаточно, его крупнотоннажное производство для внутреннего потребления в 1990-е годы было закрыто как нерентабельное. В настоящее время, существует устойчиво растущий (удовлетворяемый за счет импорта) спрос на ДПК и его производные, который будет увеличиваться по мере внедрения на предприятиях технологии нанесения изолирующих покрытий методом вакуумной пиролитической полимеризации и расширения области применения таких покрытий с моделированием их свойств в зависимости от назначения. В связи с этим актуальной является задача разработки российской малотоннажной комплексной технологии получения ДПК, позволяющей производить линейку парациклофанов с различными заместителями для получения защитных покрытий с требуемой функциональностью.

Многие из описанных в литературе способов получения ДПК не пригодны для разработки технологии, вследствие многостадийности, невысоких выходов целевого продукта, высокой стоимости и большого расхода реактивов. В разработанном нами

способе синтеза [3] ДПК и его производных (Рис.2) в качестве исходного сырья используется *пара*-ксилол (**1**), а ключевой стадией является димеризация активного интермедиата пара-ксилилена (**3**), полученного в результате элиминирования по Гофману четвертичных аммонийных солей (**2**). Основной проблемой на стадии димеризации-циклизации, приводящей к получению целевого ДПК (**4**), является образование линейных и циклических олигомеров в результате побочной реакции олигомеризации *пара*-ксилилена.

Для решения этой проблемы было исследовано влияние на выход целевого продукта ряда факторов: температуры, концентрации реагентов, природы растворителя. Также был протестирован ряд суперосновных катализаторов и способы их приготовления.

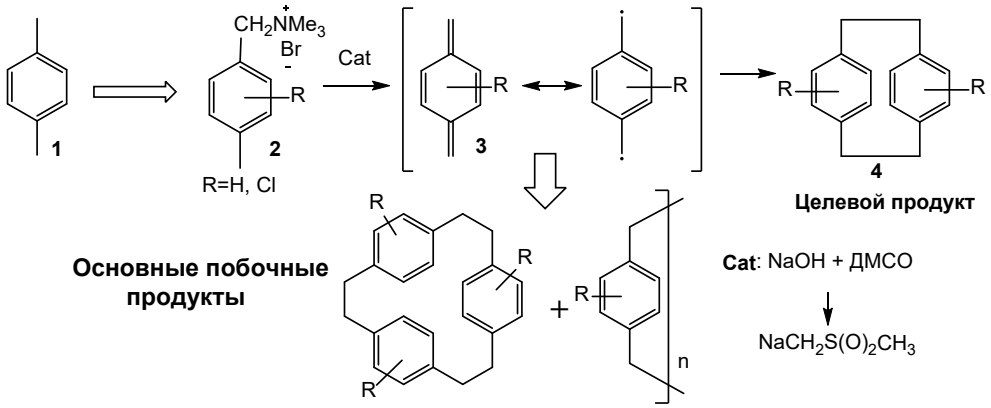


Рис.2 Схема синтеаз ДПК.

В результате исследований определены оптимальные условия проведения реакции циклизации аммонийных солей (**2**). Высокие выходы целевых продуктов (**4**) получены в температурном интервале 105–120°C, при атмосферном давлении, в среде (ДМСО+H_2O). В качестве катализаторов используются предварительно синтезированные демсилат-анионы. В найденных условиях минимизировано образование побочных продуктов, что значительно упрощает процесс выделения целевых ди-пара-ксилиленов (**4**), снижает расход сырья и органических растворителей.

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] В. Ширшова, Е. Фомченко / Технологии в электронной промышленности. № 6. 2019. С.30-35.
[2] Л.Л. Гогин, Д.Ю. Ющенко, В.Н. Конев, Е.Е. Сергеев, Е.Г. Жижина, Т.Б. Хлебникова, З.П. Пай // Катализ в промышленности. Т. 18. № 5. 2018. С. 19-30.
[3] Kruglyakova O.V., Yushchenko D.Y., Sergeev E.E., Pai Z.P. Khlebnikova T.B. // The 8th Asian Symposium on Advanced Materials, 03-07 Jul 2023, Novosibirsk, Book of Abstracts – BIC SB RAS. P. 343-344.

СД-3-15

Селективный синтез длинноцепочечных углеводородов из CO и H_2 на кобальтсиликагелевом катализаторе

Чемес А.А., Зубков И.Н., Яковенко Р.Е.
Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, Новочеркасск, Россия
nastaukuc1@mail.ru

Синтез Фишера-Тропша (ФТ) является основным процессом технологий XTL (где «X» - природный газ, уголь, биомасса и др.), позволяющих производить экологически чистое топливо и широкий спектр химических продуктов из ненефтяного сырья. В зависимости от условий процесса и типа катализатора продуктами синтеза ФТ является смесь газообразных углеводородов (C_1 - C_4), компонентов бензиновой (C_5 - C_{10}) и дизельной (C_{11} - C_{18}) фракций, парафина (мягкий воск C_{19}-C_{34}) и церезина (C_{35+}) [1]. Особый интерес представляет фракция углеводородов C_{19+}, востребована предприятиями пищевой, фармацевтической, косметической и оборонной промышленности. На ее основе изготавливают биотехнологические добавки, термоплавкие клеи, краски и полироли, косметику и парфюмерию, флегматизаторы для взрывчатых веществ. Синтетические углеводороды C_{19+} также могут использоваться для производства базовых масел III+ группы в соответствии с классификацией Американского института нефти.

Современные промышленные производства синтетических углеводородов основаны на применении железных и кобальтовых катализаторов. В присутствии кобальтовых катализаторов при соотношениях H_2/CO равных 1,8 - 2, давлении 2 - 3 МПа и температуре 160 - 230 °C в проточном режиме работы и низкой объемной скорости (ОСГ 100 $ч^{-1}$) синтезируются преимущественно длинноцепочечные углеводороды линейного строения C_{19+} [2]. В НИИ «Нанотехнологии и новые материалы» разработан кобальтовый катализатор на основе оксида кремния, промотированный 1 % оксидом алюминия [3]. Катализатор показал стабильность основных показателей процесса в течение 2000 ч непрерывной работы с постановкой балансовых опытов продолжительностью 90 - 120 ч при давлении 0,1 - 2,0 МПа и ОСГ 60 - 300 $ч^{-1}$, при этом наибольшая производительность по углеводородам C_{5+} и C_{19+} составляла 40,6 и 19,7 кг/($м^3_{кат}$·ч) соответственно.

Цель настоящей работы – исследование влияния технологических параметров синтеза углеводородов из CO и H_2 на кобальтсиликагелевом катализаторе для повышения селективности и производительности процесса по длинноцепочечным углеводородам C_{19+}.

Исследования осуществляли на проточной установке при ОСГ 300 и 500 $ч^{-1}$, давлении 2-3 МПа, температуре 187-210 °C в непрерывном режиме работы в течение 80-100 ч. Результаты исследований представлены в таблице 1.

СД-3-15

Таблица 1 – Активность кобальталюмосиликагелевого катализатора

P, МПа	ОСГ, $ч^{-1}$	t, °C	H_2/CO	Конверсия CO, %	Селективность, %				Производительность, кг/($м^3_{кат}$·ч)	
					C_1-C_4	C_{5+}	CO_2	C_{19+}*	C_{5+}	C_{19+}
2,0	500	195	2	49,5	26,2	73,5	0,5	41,6	37,5	15,6
		211		79,6	22,8	75,9	1,3	39,0	63,0	24,6
2,5		208		79,0	15,6	83,1	1,3	49,2	70,7	34,8
3,0		210		76,9	17,4	81,8	0,8	46,6	67,8	31,6
2,0	300	190		48,7	29,9	69,7	0,4	34,4	21,4	7,4
		205		80,8	20,8	77,7	1,5	48,5	40,6	19,7
2,5		192		50,1	23,0	76,6	0,3	35,9	25,9	9,3
		205		76,7	22,6	76,0	1,4	44,7	39,9	17,8
3,0		187		48,9	23,0	76,7	0,3	31,4	24,4	7,7
		203		77,7	19,5	79,3	1,2	38,1	41,3	15,7

* - содержание углеводородов C_{19+} в конденсированных продуктах синтеза (C_{5+})

Повышение давления в интервале от 2,0 до 3,0 МПа и температур от 190 до 205 °C при ОСГ 300 $ч^{-1}$ способствует снижению селективности и производительности по углеводородам C_{19+}. При ОСГ 500 $ч^{-1}$ повышение давления в интервале от 2,0 до 2,5 МПа и температур от 195 до 210 °C обеспечивает рост селективности и производительности по высокомолекулярным углеводородам C_{19+}, дальнейшее повышение давления до 3,0 МПа при температуре 210 °C приводит к уменьшению этих показателей.

Определены технологические параметры, при которых достигаются максимальные показатели процесса. При ОСГ 500 $ч^{-1}$, давлении 2,5 МПа и температуре 208°C процесс синтеза характеризуется высокой селективностью по C_{5+} (83,1 %), в том числе по C_{19+} (49,2 %). Селективность по C_1-C_4 не превышает 15,6%, производительность катализатора по парафинам C_{19+} составляет 34,8 кг/($м^3_{кат}$·ч).

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 23-73-10108

Литература:

[1] Karaba A., Rozhon J., Patera J., Hájek J., Zámostný P. // Chemical Engineering & Technology. 2021. V. 44., № 2. P. 329 - 338.
[2] Савостьянов А.П., Яковенко Р.Е., Нарочный Г.Б., Бакун В.Г., Сулима С.И., Якуба Э.С., Митченко С.А. // Кинетика и катализ. 2017. Т. 58, № 1. С. 86-97.
[3] Савостьянов А.П., Нарочный Г.Б., Яковенко Р.Е., Бакун В.Г., Земляков Н.Д. // Катализ в промышленности. 2014. № 4. С. 27.

СД-3-16

Получение пропилена каталитическим дегидрированием пропана на оксидных катализаторах

Чернов А.Н., Колтунов К.Ю., Горбунова А.С., Зенковец Г.А., Соболев В.И.
Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
anch@catalysis.ru

В последние годы предприняты значительные усилия для разработки катализаторов неокислительного дегидрирования пропана нового поколения, среди которых особое место занимают оксидные каталитические системы. Помимо их относительной дешевизны и экологической приемлемости, в ряде случаев были достигнуты показатели каталитической эффективности, сопоставимые с таковыми для традиционных промышленных катализаторов на основе Pt и Cr, имеющих ряд существенных недостатков.

Недавно нами была продемонстрирована высокая каталитическая активность N-координированных ионов Co(II), нанесенных на углеродные носители, а также алюминатов кобальта в реакции дегидрировании пропана [1-2].

В развитие данного направления исследований, нами проведено систематическое изучение каталитических свойств ряда перспективных оксидов: галлия (Ga_2O_3), цинка (ZnO) и кобальта (CoOx), нанесенных на Al_2O_3, SiO_2, TiO_2 и ZrO_2, в реакции дегидрирования пропана для целевого получения пропилена. В частности, показана высокая активность и относительная стабильность работы нанесенных кобальтовых катализаторов. Определено оптимальное содержание активного оксида (4–7 % Co) на носителе. В проточном режиме при температуре 600 ^oC на лучших катализаторах конверсия пропана достигает 45%, селективность по пропилену – 95%, что не уступает результатам, достигнутым в аналогичных условиях для коммерческих образцов алюмохромовых катализаторов.

В докладе представлены данные о влиянии природы носителя на каталитические свойства оксидов галлия, цинка и кобальта. Синтезированные, отработанные и регенерированные оксидные катализаторы охарактеризованы комплексом физико-химических методов (адсорбция азота, рентгеновская дифракция, РФЭС, ПЭМВР, EDX-STEM,HAADF-STEM и др). На основании полученных комбинированных данных предложено вероятное строение активных центров катализаторов, возможный механизм катализа и причины дезактивации катализаторов в условиях высокотемпературной восстановительной среды.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, грант № 24-13-00217.

Литература:

[1] Chernov A.N., Sobolev V.I., Koltunov, K.Y. // Catalysis Commun. 2022. V.170. P. 106495.
[2] Chernov A.N., Cherepanova S.V., Gerasimov E.Yu., Prosvirin I.P., Zenkovets G.A., Shutilov A.A., Gorbunova A.S., Koltunov K.Yu., Sobolev V.I. // Catalysts. 2023. V.13. P. 1419.

СД-3-17

Нанесенные на пористый носитель WO_3-ZrO_2 катализаторы для реакции изомеризации C_7-алкановых углеводородов. Особенности формирования активной поверхности

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

Поиск новых направлений в производстве современных экологически чистых бензинов в настоящее время представляет собой практический интерес. В составе бензинов приветствуются высокооктановые и экологически чистые компоненты, не содержащие ароматических углеводородов, что обусловлено требованиями Технического регламента [1]. Одним из немногих таких компонентов является продукт процесса изомеризации парафиновых углеводородов – изомеризат. В промышленности реализован и успешно применяется только процесс изомеризации более легких углеводородов пентан-гексановой фракции. Направление более тяжелых фракций алкановых углеводородов позволит расширить сырьевую базу для получения изомеризата.

В работе проведены исследования нового класса Pd-содержащих WO_3-ZrO_2 катализаторов, нанесенных на пористый носитель (оксид алюминия), в катализе реакции изомеризации C_7-углеводородов (модельное сырье - гептан). Применение оксида алюминия в качестве пористой матрицы для внесения активного компонента WO_3-ZrO_2 позволит увеличить активную поверхность на единицу объема катализатора по сравнению с массивным WO_3-ZrO_2 катализатором, тем самым позволит сократить долю активных компонентов от 100 до 30-35 мас.% и существенно снизить стоимость катализаторов за счет снижения доли дорогостоящих компонентов. При этом использование пористых матриц в качестве носителей для приготовления нанесенных WZ каталитических систем имеет дополнительное преимущество перед массивными, которое заключается в увеличении прочности получаемых катализаторов, что является одним из важных требований, предъявляемым к промышленным катализаторам.

Для приготовления нанесенных вольфраматциркониевых катализаторов применяли оксиды алюминия фирмы Sasol, формованные в виде экструдата (E) и сферы (S). Активный компонент WO_3-ZrO_2 вносили в пористую матрицу оксида алюминия пропиткой из водного раствора, содержащего оксихлорид циркония и метавольфрамат аммония. Палладий в катализаторы вводили методом пропитки из раствора H_2PdCl_4 заданной концентрации для получения в готовых катализаторах 0,3 мас.% палладия. Катализаторы обозначили как Pd/WZ-E(S)-T, где W - WO_3; Z - ZrO_2; T - температура прокаливания носителя.

На рис. 1 представлены показатели реакции изомеризации гептана в присутствии нанесенных вольфраматциркониевых катализаторов.

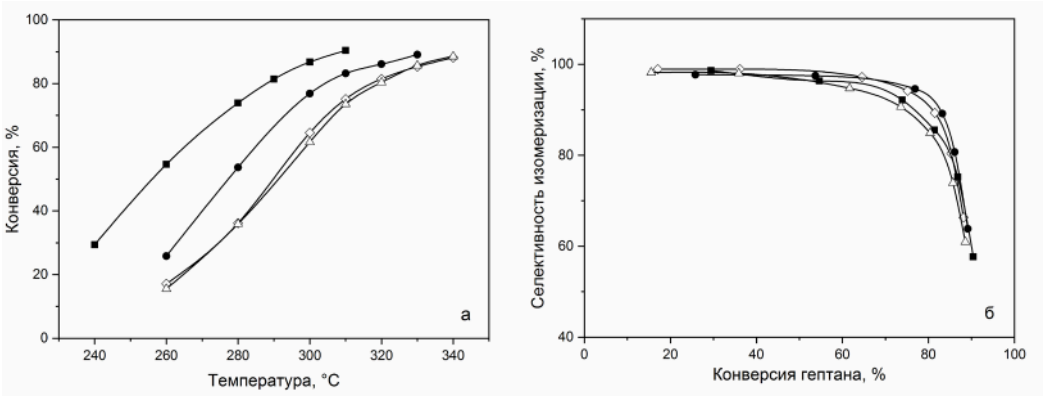


Рис. 1. Температурная зависимость конверсии гептана (а) и зависимость селективности от конверсии (б) на катализаторах: Pd/WZ/E-950 (◊); Pd/WZ/E-1100 (●); Pd/WZ/S-950 (Δ); Pd/WZ/S-1100 (■).

Было установлено, что активность катализаторов существенно зависит от фазового состава и текстурных характеристик носителей. Как видно из рис. 1а, катализаторы на носителях S-1100 и E-1100, фазовый состав которых представлен θ- и α- Al_2O_3, проявляют более высокую активность по сравнению с образцами на носителях S-950 и E-950, фазовый состав которых представлен смесью θ- и δ-фаз оксида алюминия.

При этом при конверсии гептана на уровне 80-85%, селективность изомеризации в присутствии катализаторов на носителях E-950 и E-1100 на 5% выше (около 90%) по сравнению с катализаторами, в которых в качестве носителя использовали оксид алюминия S-950 и S-1100 (селективность изомеризации на уровне 85%). Высокая плотность кислотных центров для носителей S (3,7-6,3 мкмоль/м^2), по сравнению с оксидами алюминия E (2,8-3,6 мкмоль/м^2) приводит к развитию побочных реакций крекинга и, как следствие, снижению селективности изомеризации.

Таким образом, регулирование фазового состава и текстурных характеристик носителей определяет структурные и кислотные свойства получаемых нанесенных Pd/WZ/Al_2O_3 катализаторов, что, в свою очередь, играет ключевую роль в активности и селективности образцов в реакции изомеризации гептана.

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 физико-химических свойств катализаторов выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Национальный центр исследования катализаторов».
Авторы выражают благодарность Г.Г. Савельевой, Т.И. Гуляевой, И.В. Муромцеву за помощь в проведении исследований.

Литература:

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

СД-3-18

Нанесенные сульфатциркониевые катализаторы Pt/SO_4^{2-}-ZrO_2/Al_2O_3 для изомеризации C_5-C_6 углеводородов. Сравнительные исследования каталитической активности на модельном и реальном сырье

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

В последние годы в России стремительно растет спрос на высокооктановые марки автобензинов с жесткими требованиями к их экологической чистоте [1]. В этой связи в товарных бензинах увеличивают количество высокооктанового продукта, который получают в процессе изомеризации бензиновых фракций C_5-C_6 углеводородов. Для изомеризации используют каталитические системы на основе цеолита морденита, хлорированного оксида алюминия и сульфатированного диоксида циркония с добавкой активного металла Pt [2].

В работе приводятся результаты исследования нанесенных сульфатциркониевых катализаторов Pt/SO_4^{2-}-ZrO_2/Al_2O_3 для изомеризации C_5-C_6 углеводородов, приготовленных с использованием гидроксидов алюминия различного происхождения, полученных по алкоголятной технологии и переосаждением по алюминатному способу.

Для определения каталитических показателей испытания проводили на двух типах сырья: гексане реактивной чистоты ХЧ и гидроочищенной бензиновой фракции нк-72^{0}С. Каталитические испытания с использованием гексана, который служит модельным сырьем для процесса изомеризации, дают возможность в короткий промежуток времени и с минимальными затратами определить основные показатели реакции изомеризации для экспериментальных образцов катализаторов:

- активность, которую можно характеризовать зависимостью величины конверсии гексана от температуры реакции;
- селективность катализатора в направлении выхода жидких продуктов реакции C_{5+} углеводородов;
- эффективность, в направлении образования высокооктанового изомера 2,2- диметилбутана, которая характеризуется его массовым содержанием в сумме гексанов (2,2-ДМБ/ΣC_6).

Промышленное сырье - гидроочищенная бензиновая фракция нк-72^{0}С содержит в составе углеводороды C_5-C_6 в количествах 85-95 % мас., которые приветствуются в сырье, и нежелательные углеводороды, содержание которых может изменяться в диапазоне 5-15 % мас. в зависимости от происхождения сырья. К нежелательным углеводородам, ведущим к снижению эффективности работы катализатора, относятся:

- бензол, который в условиях реакции изомеризации в среде водорода практически целиком превращается в циклогексан. Реакция гидрирования бензола протекает с высоким тепловым эффектом и может сопровождаться разогревом катализаторного слоя (реактора);
- нафтеновые углеводороды, главным образом метилциклопентан (МЦП) и циклогексан (ЦГ). В силу невысоких температур процесса изомеризации (120-160^{0}С)

нафтеновые углеводороды прочно адсорбируются и блокируют активную поверхность катализатора, препятствуя целевым реакциям изомеризации;

- высокомолекулярные углеводороды C_{7+}, которые на сильнокислотных катализаторах расщепляются до легких углеводородов, что приводит к потере выхода жидких продуктов и разогреву катализаторного слоя за счет выделения тепла в ходе реакции.

Испытания проводили на двух типах сырья в реакторе с неподвижным слоем катализатора в изотермическом режиме в потоке осушенного водорода. Состав сырья и продуктов реакции анализировали в режиме «on-line» методом газовой хроматографии. В таблице 1 для примера показаны результаты испытаний катализатора на прямогонной бензиновой фракции.

Таблица 1. Результаты испытаний катализатора Pt/SO_4^{2-}-ZrO_2/Al_2O_3 на реальном сырье: гидроочищенная бензиновая фракции нк-72^{0}C; P=3,0 МПа; T=140-160^{0}C; ОСПС=2 ч$^{-1}$; отношение водород/сырье=3,0 (мол.).

Выход, % мас.:	Сырье	140°C	150°C	160°C
C_1-C_4	0,0	1,2	2,1	4,1
i-C_5	7,7	34,7	39,4	40,5
n-C_5	43,5	16,4	13,0	12,5
Σ i-C_6	28,7	39,0	38,7	37,6
в т.ч. 2,2-ДМБ	1,3	12,6	13,3	13,2
n-C_6	12,8	4,4	4,4	4,6
бензол	0,15	0,0	0,0	0,0
МЦП	5,7	2,2	1,3	0,4
ЦГ	1,4	2,1	1,1	0,3
C_{7+}	0,0	0,0	0,0	0,0
Выход, Y(C_{5+}), % мас.	100,0	98,8	97,9	95,9
Глубина изомеризации C_6 (2,2ДМБ/ΣC_6), %	3,1	29,0	30,9	31,4
Глубина изомеризации C_5 (i-C_5/ΣC_5), %	15,0	67,9	75,1	76,4

Как видно из таблицы, бензол уже при низких температурах гидрируется в циклогексан (ЦГ). Нафтеновые углеводороды (МЦП) в присутствии кислотного Pt/SO_4^{2-}-ZrO_2/Al_2O_3 катализатора с ростом температуры частично превращаются в циклогексан, концентрация которого изменяется через максимум при 140°C, с последующим расщеплением ЦГ и МЦП с образованием гексана и легких углеводородов C_1-C_4.

Проведение испытаний на реальном сырье дает возможность оценить негативное влияние и последствия присутствия нежелательных углеводородов, определить направления превращения основных компонентов, а также оценить устойчивость катализатора с определением основных показателей реакции изомеризации в условиях, приближенным к реальным условиям. Полученные закономерности могут быть использованы при разработке эффективных катализаторов изомеризации для промышленного применения.

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.
[2] Ясакова Е.А., Ситдикова А.В., Ахметов А.Ф. // Нефтегазовое дело. 2010. №1. С. 24–42.

СД-4-1

Особенности дегидрирования пропана и этана на Ga/КСКГ катализаторах

Агафонов Ю.А., Елисеев О.Л.
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва, Россия
plassey@mail.ru

Катализаторы на основе оксидов галлия проявляют высокую активность при дегидрировании легких парафинов [1]. Использование пористых силикатов в качестве каталитических носителей, которые характеризуются высокой удельной поверхностью и устойчивостью к закоксовыванию, может быть эффективно для синтеза нанесённых катализаторов дегидрирования парафинов. На первом этапе был исследован эффект введения CO_2 и CO при дегидрировании пропана (концентрация пропана и далее этана 15%об.) при температуре 600°C для катализаторов Ga(2-10%масс)/КСКГ, приготовленных методом осаждения. Стабильность работы катализаторов и выход пропена значительно снижаются в присутствии CO_2. В случае введения CO, напротив, стабильность работы катализаторов возрастает. Данные ТПВ-H_2 показывают, что при 600°C предварительно окисленный образец частично восстановлен (рис.1).

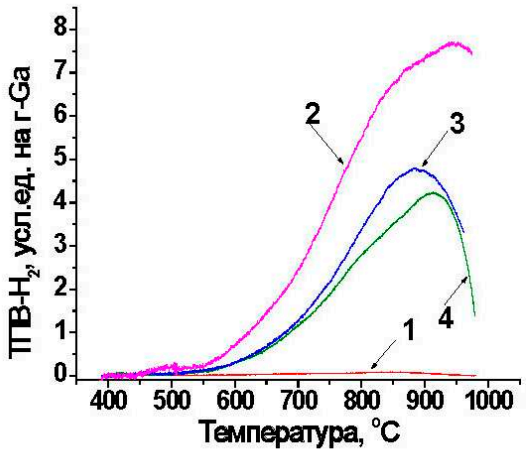


Рис.1. ТПВ-H_2 отклики на мг Ga после 4ч обр. в O_2 при 600℃: 1) Ga_2O_3; 2) Ga(2%)/КСКГ; 3) Ga(5%)/КСКГ; 4) Ga(10%)/КСКГ

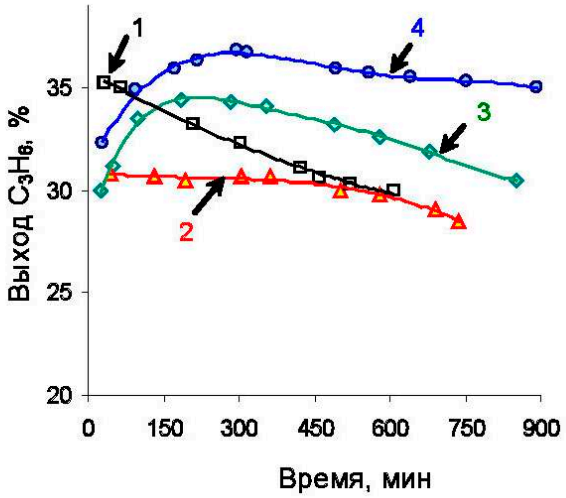


Рис.2. Выход C_3H_6 (600℃, 200$ч^{-1}$) на Ga(10%)/КСКГ при разной обработке: 1 - 3h at 700℃ в N_2; 2 - 3h at 650℃ в O_2; 3 - 3h at 650℃ в H_2; 4 - 3h at 700℃ в H_2

Предварительная обработка Ga(10%)/КСКГ в разных средах, то можно обнаружить, что именно после обработок в H_2 при 650-700°C наблюдается рост стабильности и активности при дегидрировании пропана (рис.2). Этот эффект указывает на возможности эффективной работы галлиевых систем в дегидрировании этана.

В случае дегидрирования этана (рис.3А), стабильность катализаторов значительно выше, при этом на образце Ga(2%)/КСКГ активность в начале работы даже возрастает, т.е. при восстановлении катализатора водородом дегидрирования. При этом, активная фаза катализаторов достаточно устойчива, а образующийся кокс не приводит к

значимому снижению активности при длительной эксплуатации. На рис.3В показано, как меняется удельная скорость накопления этилена на грамм галлия (через 200 мин работы).

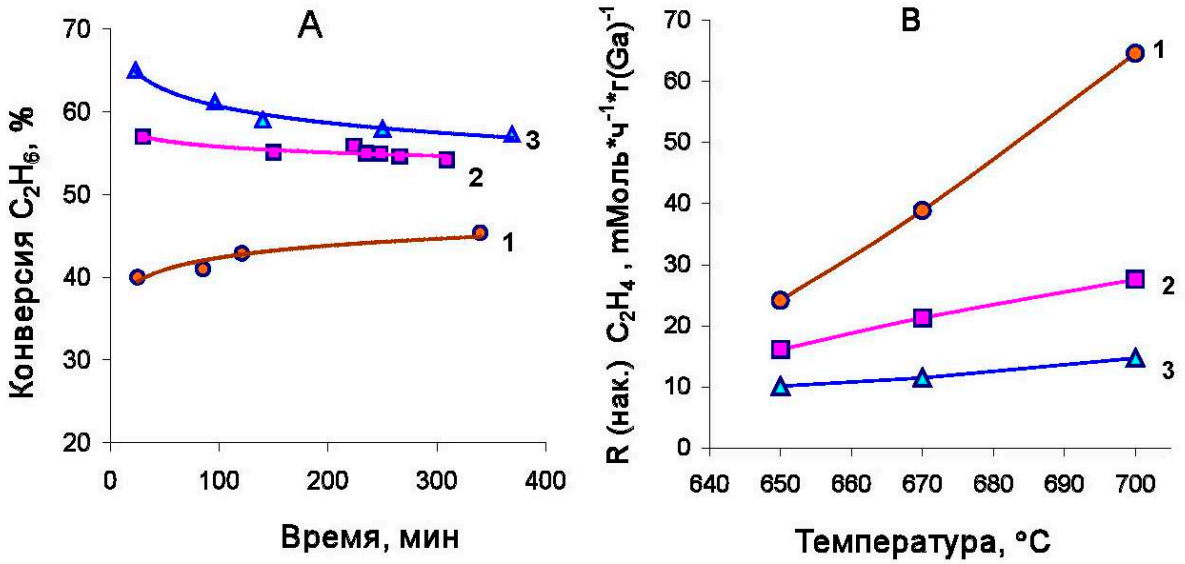


*Рис.3. Конверсия C_2H_6 от времени работы при 700С (**A**) и скорость C_2H_4 накопления от температуры дегидрирования этана (**B**) после 200 мин работы для: **1** - Ga(2%)/КСКГ, **2** –Ga(5%)/КСКГ and **3** – Ga(10%)/КСКГ; w =200ч$^{-1}$*

При низких содержаниях эффективность температурной активации поверхности сильно выше, вероятно вследствие роста степени восстановленности активной фазы, при которой происходит не только восстановление Ga-центров, но и их диспергирование по поверхности носителя. По данным ТЭМ, чем ниже содержание галлия, тем меньше размер галлиевых кластеров (снижение от 20-22 до 3-4нм, при снижении содержания от 10 до 2%масс), при этом доля свободной поверхности.

Таким образом, галлиевые катализаторы, нанесённые на промышленный силикагель КСКГ, демонстрируют рост активности и стабильности в дегидрировании пропана после восстановительной обработки. При дегидрировании этана предобработка не требуется, поскольку катализаторы активируются водородом дегидрирования при высоких температурах процесса. Эти эффекты связаны как с изменением степени окисления галлия, как и с ростом дисперсности активной фазы при высоких температурах в восстановительной среде.

Литература:

[1] Ю. А. Агафонов, Н. А. Гайдай, А. Л. Лапидус. Дегидрирование пропана в присутствии CO_2 на хром- и галлий-оксидных катализаторах. Кинетика и катализ. 2018. Т.59. №6. сс.704-714 (DOI: 10.1134/S0453881118060011)

СД-4-2

Синтез и исследование Mo_xC_y/ZSM-5 систем для процесса изодепарафинизации

Акимов А.С., Жиров Н., Акимов Ал.С., Свириденко Н.Н.
Институт химии нефти СО РАН, Томск, Россия
zerobox70@mail.ru

Климатические особенности территории Российской Федерации обуславливают потребность в высококачественных низкозастывающих дизельных топливах [1]. В настоящее время потребность в зимних и арктических сортах дизельного топлива в России составляет порядка 30 % от общего объема производства дизельного топлива, однако фактический объем его производства находится на уровне 17 %. В этой связи необходимы способы и процессы, позволяющие нивелировать дефицит низкозастывающих дизельных топлив.

На сегодняшний день все более активно внедряются промышленные каталитические процессы, позволяющие улучшать низкотемпературные свойства дизельных топлив, в частности, каталитическая депарафинизация. Данный процесс обладает рядом преимуществ: позволяет перерабатывать сырье, состав которого варьируется в широких пределах, выход целевого продукта процесса достигает 90-95 %. Как известно, в вышеотмеченном процессе применяют бифункциональные системы [2], содержащие гидрирующий-дегидрирующий компонент (Pt или Pd) и кислотный компонент (высокомодульные цеолиты или силикоалюмофосфаты). Однако применяемые катализаторы имеют ряд существенных недостатков: высокая чувствительность к гетероатомным соединениям, необходимость обязательной предварительной гидроочистки сырья, использование в процессе синтеза дорогостоящих структурообразующих добавок, используемые кислотные компоненты (цеолиты) не реализованы в промышленных объемах на территории РФ и т.д.

Интересными объектами, свойства которых позволяют рассматривать их в качестве каталитических систем являются карбиды состава MexCy (где Me – Co, Ni,Fe, Mo, W). Повсеместно отмечается высокая гидрирующая способность карбидных систем, а также их стойкость к деактивации гетероатомными соединениями [3-4]. Цеолиты ZSM-5 уже давно зарекомендовали себя как эффективные катализаторы большого количества химических процессов, благодаря высокой кислотности, термостабильности и кислотостойкости, а также молекулярно-ситовым свойствам, обеспечивающим высокую селективность. Стоит отметить, что в отличие от высокомодульных цеолитов и силикоалюмофосфатов, производство цеолитов ZSM-5 локализовано на нескольких площадках отечественных производителей.

В рамках данной работы были приготовлены и исследованы Mo_xC_y/ZSM-5 системы, полученные с использованием перспективных молибденсодержащих предшественников – молибденовых синей. Сини свою очередь были синтезированы с

использованием природного молибденсодержащего соединения (молибденита) и подходов механохимии.

Благодарности: работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ, проект № 24-29-00582.

Литература:

[1] Камешков А.В., Гайле А.А. // Известия Санкт-Петербургского государственного технического института. 2015. №29. С. 49-60.
[2] Parfenov M.V., Pirutko L.V. Yakovlev I.V., Lapina O.B., Prosvirin I.P., Klimov O.V., Noskov A.S., Kazakov O.M. // Industrial&Engineering Chemistry Research. 2024. V.63. P. 5557-5572.
[3] Уржунцев Г.А., Коденев Е.Г., Ечевский Г.М. // Катализ в промышленности. 2016. Т.16. С. 31-37.
[4] Lewandowski M., Szymańska-Kolasa A., Sayag C., Djega-Mariadassou G. // Applied Catalysis B: Environmental. 2020. V.261. 118239-118251.

СД-4-3

Полиоксометаллатные соединения — перспективные предшественники для получения каталитических систем изодепарафинизации дизельной фракции

Акимов Ал.С.[1], Жиров Н.[1], Барбашин Я.Е.[1], Акимов А.С.[1,2]
1 – Институт химии нефти СО РАН, Томск, Россия
2 –Томский государственный университет, Томск, Россия
Akimov149@yandex.ru

В последние годы наблюдается тенденция активного внедрения процесса гидроизодепарафинизации в производство низкозастывающего топлива. Данное обстоятельство связано с тем, что данный процесс позволяет получить высокий выход целевого продукта и дает возможность работы с сырьем, состав которого варьируется в широких пределах. Однако с одной стороны, существующие используемые промышленные бифункциональные катализаторы на основе благородных металлов имеют высокую стоимость, малую продолжительность работы вследствие дезактивации из-за гетероатомных соединений и, в частности, отсутствием площадки для производства достаточных объемов на территории Российской Федерации используемых кислотных компонентов катализаторов (высокомодульных цеолитов ZSM-22, ZSM-23, ZSM-48 в Н-форме или силикоалюмофосфатов SAPO-11, SAPO-31, SAPO-41) [1,2]. А с другой стороны, разработка отечественных катализаторов процесса гидроизодепарафинизции является важной стратегической задачей, поскольку существует необходимость обеспечения научно-технологического суверенитета в области крупнотоннажного производства низкозастывающего дизельного топлива, отвечающего всем требованиям актуальных экологических норм.

Перспективными объектами для синтеза активного компонента катализаторов изодепарафинизации являются карбиды переходных металлов поскольку в гидропроцессах данные соединения характеризуются высокой гидрирующей активностью, а также обладают высокой стойкостью к действию каталитических ядов. В литературе отмечается, что активность метастабильных модификаций карбида молибдена выше по сравнению со стабильными и поэтому целесообразнее увеличить выход первых. В качестве одного из возможных путей реализации данной задачи предполагается использование полиоксометаллатных соединений молибдена, полученных путем оригинальной методики.

Цель работы - синтез и исследование свойств прекурсоров активного компонента карбидных катализаторов гидроизодепарафинизации.

Благодарности: работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ, проект № 24-29-00582.

Литература:

[1] Song, C. //Journal of Fuel Chemistry and Technology. 2021. Т.49. №. 5. С. 712-725.
[2] Said, S. // Catalysis Letters. 2019. Т.149. №. 8. С. 2119-2131.

СД-4-4

Производство российских электрокатализаторов для топливных элементов с твердополимерной мембраной

Алексеенко Д.В.[1,2], Беленов С.В.[1,2]
1 – Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия
2 – ООО «ПРОМЕТЕЙ РД», Ростов-на-Дону, Россия
dvalekseenko@sfedu.ru

Важнейшим компонентом электрохимических генераторов водорода (электролизеров) и топливных элементов с протонообменной мембраной (ТПТЭ) являются пористые каталитические слои, в которых реализуются электрохимические реакции, производящие водород из воды или электроэнергию и воду из водорода и кислорода. В современных ТПТЭ заложены около 40 различных технологий, имеющиеся только в наиболее развитых странах. Чем выше функциональные характеристики электрокатализаторов, тем больше могут быть мощность ТПТЭ и электролизеров и продолжительность работы этих устройств.

Малое инновационное предприятие ООО «ПРОМЕТЕЙ РД» выполняет коммерческое производство электрокатализаторов для электролизеров и низкотемпературных топливных элементов с полимерной мембраной – важных компонентов бурно развивающейся водородной энергетики. В сотрудничестве с учеными Южного федерального университета реализуется разработки в области создания электрокатализаторов с повышенной активностью и стабильностью для реакций выделения кислорода и водорода, окисления водорода и восстановления кислорода.

Производимые на базе предприятия платиноуглеродные катализаторы характеризуются малым размером и равномерным распределением наночастиц платины по поверхности углеродного носителя (Рис. 1). Мы полагаем, что позитивные особенности структуры катализаторов серии РМ обусловлены использованием методов коллоидной химии в технологии их синтеза, разработанной в ООО «Прометей РД». Высокие значения функциональных характеристик производимых электрокатализаторов обусловлены не столько малым размером наночастиц платины, сколько равномерностью их пространственного распределения (слабой агрегацией) и высокой доступностью по отношению к реагентам в токообразующих реакциях.

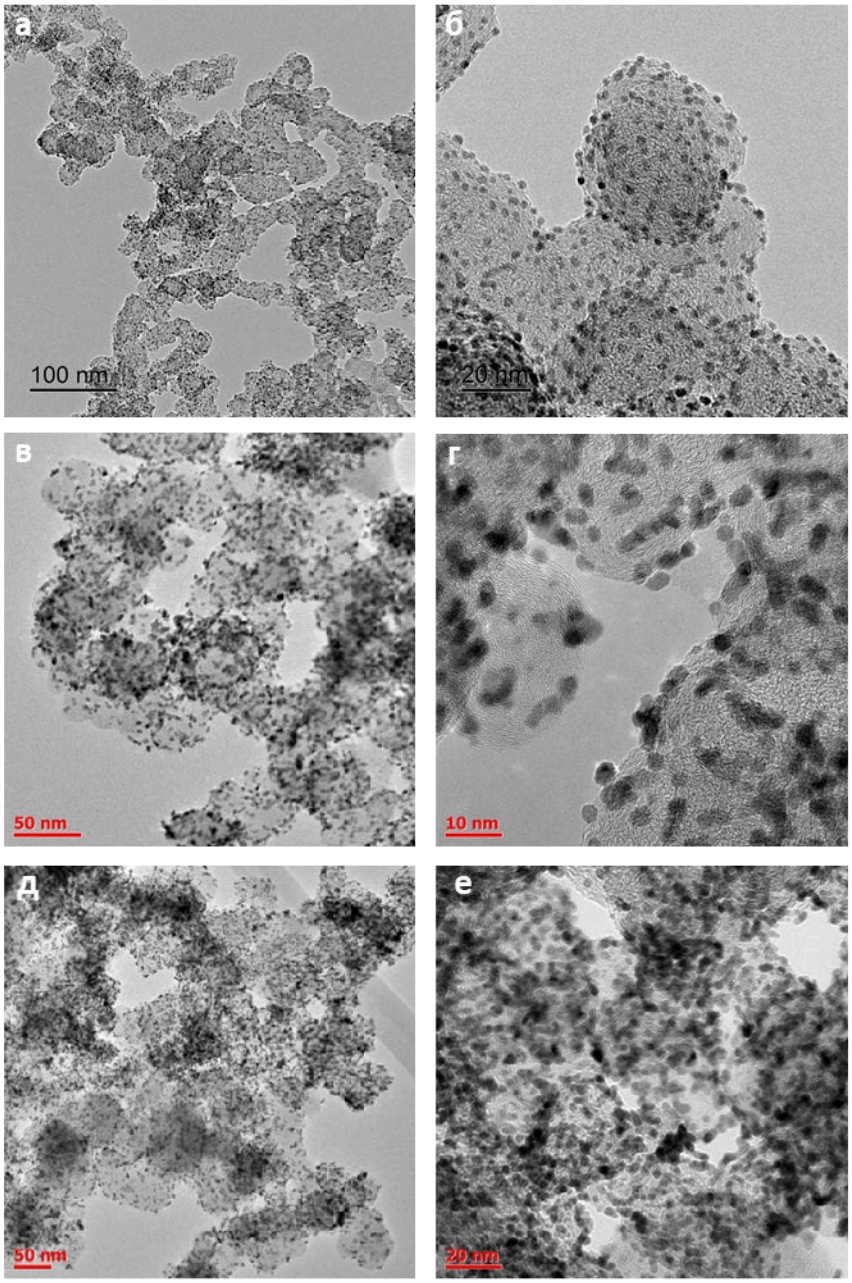


Рис. 1. ПЭМ-изображение Pt/C электрокатализаторов с различным содержанием платины: 20% PM20 (а, б), 40% PM40 (в, г), 60% PM60 (д, е) .

Основными целевыми характеристиками для платиносодержащих катализаторов являются:

- Содержание платины от 5 до 70 % масс.
- Средний размер наночастиц по данным просвечивающей электронной микроскопии от 1.5 до 5.0 нм.
- Площадь электрохимически активная поверхности Pt/C катализаторов от 50 до 120 $м^2/г(Pt)$.

Совершенствование и разработка технологичных методов синтеза новых высокоэффективных электрокатализаторов на основе металлов платиновой группы – одно из перспективных направлений, которое реализует компания.

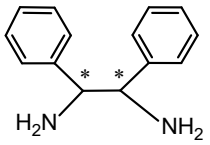
Благодарности: Исследование выполнено при финансовой поддержке Инновационного центра «Сколково»

СД-4-5

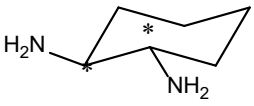
Асимметрическое гидрирование кетонов с переносом водорода на комплексах марганца с хиральными бидентатными азотными лигандами

Бадырова Н.М., Ниндакова Л.О., Страхов В.О.
Иркутский национальный исследовательский технический университет, Иркутск, Россия
n.m.badyrova@istu.edu

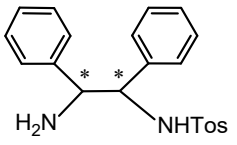
Разработка экологически безопасных и эффективных каталитических реакций органического синтеза на основе дешевых и распространенных металлов - одна из основных исследовательских целей современной химии. Сочетание недорогих и легкодоступных металлов (Mn, Fe и Co) с хелатными лигандами, способными к взаимодействию лиганд-металл, может привести к созданию эффективных катализаторов, некоторые из которых превосходят активность современных систем благородных металлов для процессов зеленой химии [1]. Нами использован легко доступный карбонильный комплекс $Mn(CO)_5Br$ в энантиоселективном гидрировании кетонов с переносом водорода от 2-пропанола в качестве источника водорода в присутствии хиральных диаминов:



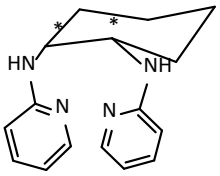
R,R-DPEN, **I**



R,R-Cydiamine, **II**

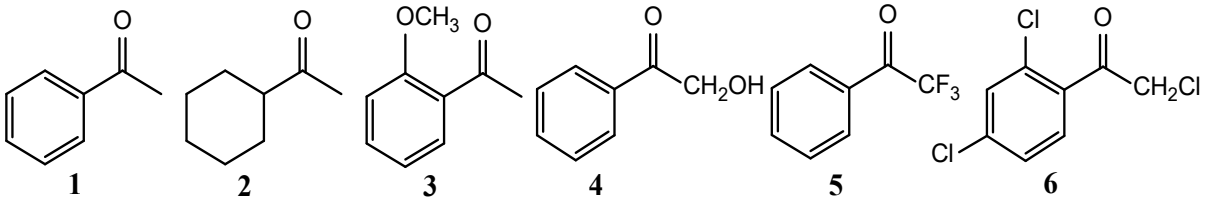


R,R-Tos-DPEN, **III**



R,R-Pyrdiamine, **IV**

В процессе изучены следующие кетоны:



1 **2** **3** **4** **5** **6**

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 в диапазоне 36-65 %. С лигандом R,R-Tos-DPEN,III, каталитическая система неактивна.

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.

СД-4-6

Синтез и свойства электрокатализаторов с ультрамелкими наночастицами металла

Баян Ю.А.[1], Паперж К.О.[1], Герасимов Е.Ю.[2], Алексеенко А.А.[1]
1 – Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия
2 – Институт катализа имени Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия
bayan@sfedu.ru

Исследования в области электрокатализаторов являются востребованными для практического применения, в связи с динамически развивающейся отраслью водородной энергетики. Для использования водорода в качестве топлива применяются низкотемпературные твердополимерные топливные элементы (ТПТЭ). Одним из важнейших и дорогостоящих элементов такого устройства является катализатор. Он может представлять собой наночастицы металла (платины или сплавов), нанесенные на углеродный носитель (УН). Считается, что модифицирование УН может повлиять на размерное распределение наночастиц Pt по поверхности углеродного носителя или повысить активность в реакции восстановления кислорода (РВК) получаемых катализаторов на их основе [1]. Ряд исследований посвящен изучению материалов, отличающихся особыми свойствами за счет углеродного носителя, допированного азотом [2, 3]. Для таких материалов наблюдаются повышенные электрохимические характеристики.

Работа посвящена исследованию влияния различных УН на структурно-морфологические характеристики и электрохимическое поведение 40%-ных Pt/C материалов. Для достижения цели был исследован ряд образцов: синтезированные на углеродной саже Vulcan XC-72 (Pt/CV), Ketjenblack EC-600JD, модифицированном азотом (Pt/CBN), а также коммерческий аналог HiSPEC 4000 (JM40). В результате анализа морфологии материалов методами микроскопии (Рис. 1) выявлено, что на N-допированном носителе могут образовываться отдельно стоящие атомы платины или их кластеры.

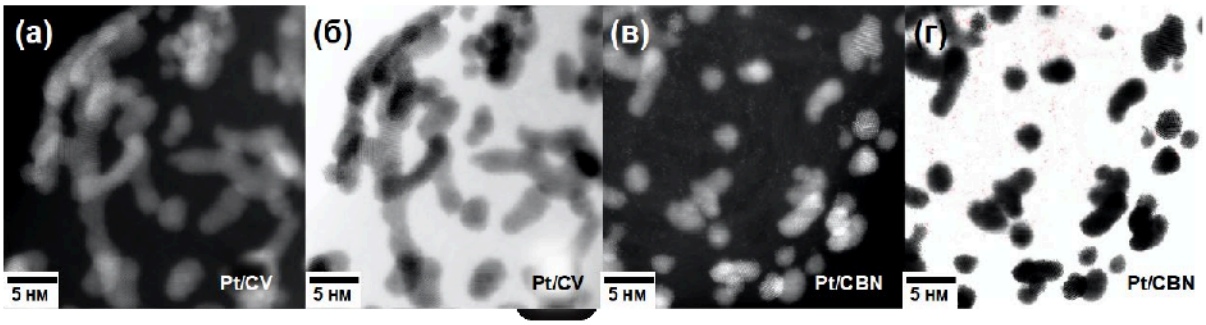


Рис. 1. HAADF-STEM фотографии различных участков образцов Pt/CV и Pt/CBN

Электрохимические характеристики были исследованы методом циклической вольтамперометрии на вращающемся дисковом электроде в трехэлектродной ячейке. Для материала Pt/CBN наблюдается уширенная двойнослойная область заряда/разряда

двойного электрического слоя, что связанно с более высокой площадью поверхности данного углеродного носителя, а также повышенное значение ЭХАП в сравнении с другими образцами (Рис. 2а). Этот же материал отличается более высоким значением активности в РВК (Рис. 2б, 2в).

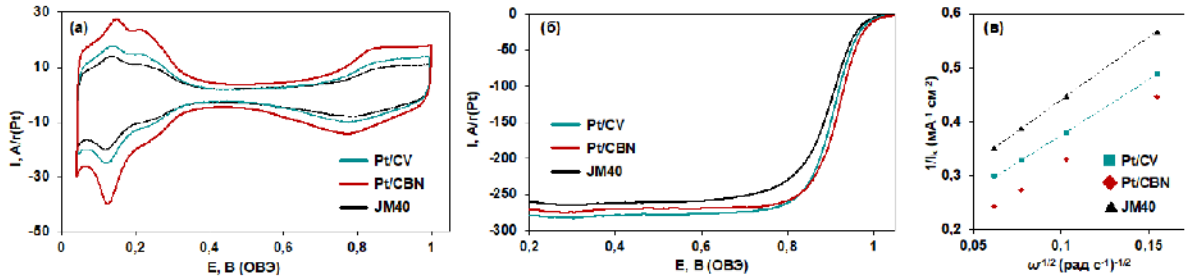


Рис. 2. (а) Циклические вольтамперограммы полученного образца и коммерческого аналога JM-20 после стандартизации. Скорость развертки потенциала 20 мВ/с. Электролит: 0.1 HClO4, насыщ. Ar (б) Потенциодинамические поляризационные кривые РВК на синтезированном катализаторе и аналоге. (в) Зависимость Коутецкого–Левича при E = 0.9 В относительно ОВЭ.

Данная тематика имеет большое прикладное значение. Дальнейшая работа связана с проведением in-situ исследования одних и тех же локальных участков поверхности образца до и после электрохимических испытаний, а также с изучением электрохимического поведения полученных материалов в единичном топливном элементе.

Благодарности: Исследование выполнено с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Национальный центр исследования катализаторов» (Институт Катализа СО РАН, Новосибирск).
Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-79-10162 реализуемого в Южном федеральном университете, https://rscf.ru/project/24-79-10162/ .

Литература:

[1] Ott S., Orfanidi A., Schmies H., Anke B., Nong H.N., Hübner J., Gernert U., Gliech M., Lerch M., Strasser P. Ionomer distribution control in porous carbon-supported catalyst layers for high-power and low Pt-loaded proton exchange membrane fuel cells // Nat. Mater. 2020. V. 19. P. 77–85.
[2] Li X., Li G., Deng C., Jing L., Feng C., Kong Y., Jiang X., Zhou W., Chai X., Yang H., Hu Q., He, C. Constructing ultrafine Pt nanoparticles anchored on N-doped porous carbon nanofibers for efficient and stable oxygen reduction reaction // Science China Materials. 2023. V. 66. №. 9. P. 3509-3519.
[3] Liu, J., Jiao, M., Lu, L., Barkholtz, H. M., Li, Y., Wang, Y., Jiang L., Wu Z., Liu D., Zhuang L., Ma C., Zeng J., Zhang B., Su D., Song P., Xing W., Xu W., Wang Y., Jiang Z., G. High performance platinum single atom electrocatalyst for oxygen reduction reaction // Nature communications. – 2017. V. 8. №. 1. P. 15938.

СД-4-7

Платиносодержащие электрокатализаторы для топливных элементов и электролизеров с протонобменной мембраной

Беленов С.В.[1,2], Алексеенко А.А.[1,2], Меньшиков В.С.[1,2], Бескопыльный Е.Р.[1,2], Герасимова И.А.[1,2], Алексеенко Д.В.[1,2], Паперж К.О.[1,2], Гутерман В.Е.[1,2]
1 – ООО «Прометей РД», Ростов-на-Дону, Россия
2 –ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», Ростов-на-Дону, Россия
sbelenov@sfedu.ru

Топливные элементы (ТЭ) с протонообменной мембраной являются одним из наиболее перспективных источников энергии для использования на транспорте и в портативных источниках энергии благодаря высокой удельной плотности энергии и низким выбросам вредных веществ. Для эффективной работы топливных элементов необходимо использовать катализаторы, ускоряющие реакции окисления топлива на аноде и электровосстановление кислорода на катоде [1]. Большинство современных производителей катализаторов предлагают широкий ассортимент материалов с различной массовой долей платины от 10 до 70 % [2]. Это связано с тем, что в зависимости от типа топливного элемента и используемого электрода (анода или катода) необходим материал с разным содержанием платины. Именно поэтому важно разработать широкую линейку катализаторов с высокими удельными характеристиками и различным содержанием платины.

Разработан и запатентован метод синтеза платиносодержащих катализаторов в жидкой фазе [3], который позволяет получать высокодисперные Pt/C катализаторы с содержанием платины от 10 до 60 % Pt. По данным порошковой дифрактометрии показано, что получены Pt/C-катализаторы со средним размером кристаллитов от 2.0 до 3.5 нм, при этом при увеличении массовой доли платины в материале от 20 до 60 % средний размер кристаллитов возрастает. По данным ПЭМ (рисунок 1) полученные катализаторы характеризуются равномерным распределением наночастиц платины размером от 2 до 4 нм по поверхности углеродного носителя и узким размерным распределением.

По результатам испытаний полученной серии катализаторов с различным содержанием Pt в мембранно-электродных блоках показано превосходство этих катализаторов над аналогами. Максимальная мощность, полученная в модельном топливном элементе с использованием катализатора с содержанием платины 30%, составила 407 мВт/см^2 при загрузке платины 0.382 мг/см^2 (удельная мощность 1066 Вт/г), что значительно превышает мощность единичных топливных элементов на основе коммерческих материалов JM 40 и JM 20 (HiSpec 4000 и HiSpec 3000, Johnson Matthey Fuel Cells), испытанные в аналогичных условиях (рисунок 2), мощность которых соответственно составила 253 и 271 мВт/см^2. Мембранно-электродная сборка водородно-воздушных топливных элементов, сформированная с использованием

исследованных катализаторов, продемонстрировала максимальную мощность в диапазоне от 100% (60% Pt) до 170% (30% Pt) мощности МЭБ на основе коммерческого электрокатализатора HiSPEC4000 (Johnson Matthey Fuel Cells), содержащего 40% Pt.

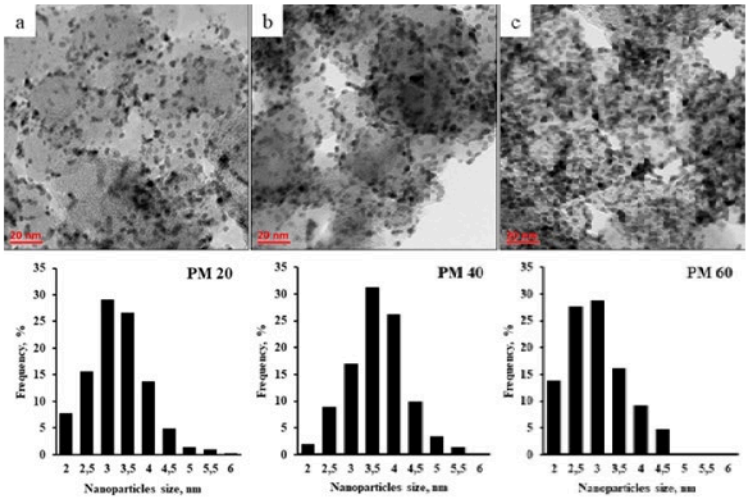


Рис. 1. ПЭМ-изображения Pt/C-катализаторов с различным массовым содержанием Pt: a – 20 %, b – 40 %, c – 60 % и соответствующие гистограммы распределения наночастиц по размерам.

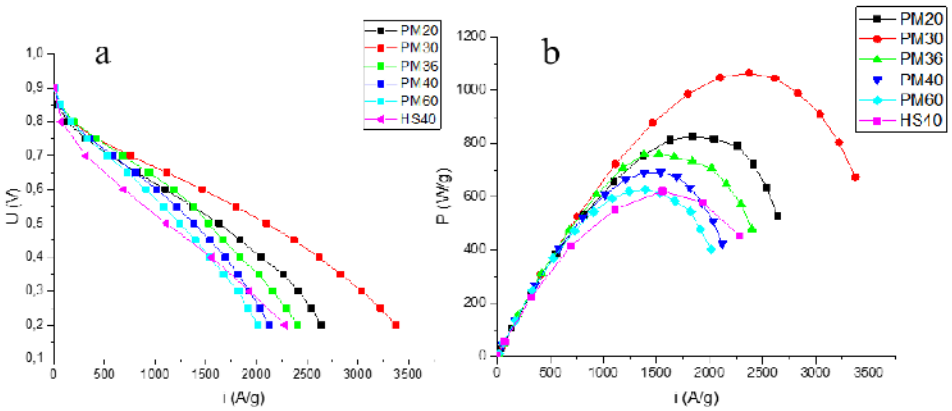


Рис. 2. Вольтамперные (а) и мощностные (б) удельные характеристики МЭБ с исследованными Pt/C катализаторами с различной массовой долей платины.

Таким образом ряд Pt/C-материалов с содержанием Pt от 10 до 70%, полученные по запатентованной методики жидкофазного синтеза [3] характеризуются малым средним размером и узким размерным распределением наночастиц по результатам рентгеновской дифрактометрии и просвечивающей электронной микроскопии и высокой каталитической активностью по результатам испытания в единичном блоке топливного элемента.

Литература:

[1] V.A., Kulova T.L., Mayorova N.A., et al. // Russian Journal of Electrochemistry. 2007. Vol. 43. pp. 77-86.
[2] https://matthey.com/products-and-services/fuel-cells/fuel-cell-catalysts
[3] Алексеенко А.А., Беленов С.В., Гутерман В.Е. Патент RU 2695999

СД-4-8

Разработка структурированных катализаторов трансформации биотоплив в синтез-газ с использованием радиационно-термического спекания нанесенных функциональных слоев

Беспалко Ю.Н.[1], Булавченко О.А.[1], Супрун Е.А.[1], Михайленко М.А.[2], Федорова Ю.Е.[1], Коробейников М.В.[3], Садыков В.А.[1]

1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

2 – Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

3 – Институт ядерной физики имени Г.И. Будкера СО РАН, Новосибирск, Россия

bespalko@catalysis.ru

Разработка активных и стабильных катализаторов получение водорода и синтез-газа путем трансформации различных видов биотоплива является одной из важнейшей задачей для современной промышленности и энергетики. Получаемый синтез-газ и водород могут использоваться для питания твердооксидных топливных элементов, что несомненно соответствует задачам перехода к экологически чистой и ресурсосберегающей энергетики и технологии новых и возобновляемых источников энергии, включая водородную энергетику. Использование высокоэффективной технологии радиационно-термического спекания (РТС) нанесенных функциональных слоев позволит обеспечить их высокую эффективность и надежность работы при снижении энергозатрат на их производство по сравнению с традиционными методами.

Основной проблемой катализаторов конверсии биотоплива является быстрое зауглероживание, что приводит к их дезактивации. Высокая активность и стабильность к зауглероживанию катализаторов может быть достигнута при использовании оксидов с высокой кислородной подвижностью, нанесенных на металлические подложки.

Были изготовлены структурированные катализаторы на основе фехралевых пластин. Методом пропитки флюоритоподобного носителя был получен Ni + Ru/$Pr_{0.15}Sm_{0.15}Ce_{0.35}Zr_{0.35}O_2$ активный компонент. Далее активный компонент был нанесен из суспензии на металлические пластины с защитным покрытием из оксидных нанокомпозитов $La_2Zr_2O_7$ - $LaAlO_3$, совместимых как с носителем, так и с активными компонентами, с их последующим радиационно-термическим спеканием. РТС проводили при 700 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин и выдержкой 30 мин с последующим медленным охлаждением. Полученные пластины характеризуются хорошей адгезией защитного слоя из $La_2Zr_2O_7$ - $LaAlO_3$ и каталитического слоя, что позволит изготовить блочные катализатора конверсии биотоплива (рис.1а).

Синтезированный носитель $Pr_{0.15}Sm_{0.15}Ce_{0.35}Zr_{0.35}O_2$ по данным РФА после РТС является однофазным со структурой флюорита. Размер частиц образца, прокаленного при 700°С ~ 9 нм, после прокаливания при 1100°С размер частиц остается нанометрового размера ~ 45 нм. Согласно данным РФА у образца с нанесенными на $Pr_{0.15}Sm_{0.15}Ce_{0.35}Zr_{0.35}O_2$ никелем и рутением структура носителя после РТС не

изменяется, образцы хорошо окристаллизованы и, помимо фазы оксида никеля, состоят из фазы флюорита с небольшой примесью ZrO_2. Полученные катализаторы были протестированы в реакции углекислотной конверсии метана (УКМ). Две каталитические пластины размером 1x2 см и толщиной 1 мм были помещены в реактор и испытаны в реакции УКМ при составе смеси 15% CH_4+ 15% CO_2 в аргоне при скорости подачи смеси 6,4 литра в час (времени контакта 0,025 с для слоя катализатора). Полученные катализаторы продемонстрировали высокую эффективность в данной реакции в среднетемпературной области и стабильность во времени (рис.1б).

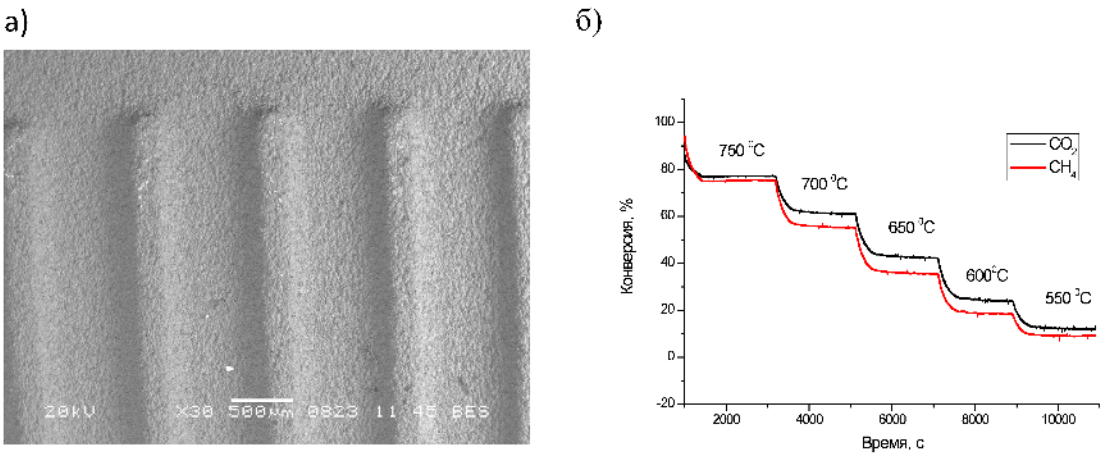


Рис. 1. Снимки СЭМ образца металлической пластины с нанесенным композитным слоем $La_2Zr_2O_7$ - $LaAlO_3$ и с нанесенным слоем катализатора 5 вес.% Ni + 1 вес.% Ru /$Pr_{0.15}Sm_{0.15}Ce_{0.35}Zr_{0.35}O_2$ после РТС при 700°C (а) и температурная зависимость конверсий реагентов для УКМ (б).

Таким образом разработана методика формирования защитных покрытий из оксидных нанокомпозитов, совместимых как с металлическим носителем, так и с активными компонентами каталитического слоя структурированных катализаторов с применением радиационно-термического спекания.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 23-73-00045.

СД-4-9

Специальные добавки на основе смешанных Me, Mg, Al - оксидов для снижения содержания оксидов серы в газах регенерации процесса каталитического крекинга

Бобкова Т.В., Потапенко О.В., Дмитриев К.И., Кузюбердина Е.О., Ковеза В.А., Юртаева А.С.

Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Омск, Россия

tvchern@ihcp.ru

Процесс каталитического крекинга обеспечивает глубокую переработку нефти и получение ценных компонентов моторных топлив и сырья для нефтехимии. Каталитический крекинг сырья с высоким содержанием серы (вакуумный газойль широкого фракционного состава и тяжелое остаточное сырье) приводит к увеличению выбросов оксидов серы SOx в составе газов регенерации катализатора, которые обладают выраженными кислотными свойствами и являются основным источником загрязнения атмосферы [1].

Испытание стабильных свойств добавки определяется по изменению значений адсорбционной емкости активного компонента добавки при повторении пяти циклов, включающих в себя следующие стадии:

- восстановление в токе пропилена (5% пропилена в азоте) при 500 °C в течение 15 минут с целью перевода образованных на стадии окисления сульфатов в сульфиды и в последующем в оксиды;
- продувка системы азотом при разогреве реактора от 500 до 700 °C;
- окисление и адсорбция в токе оксида серы IV (4000 ppm) в воздухе при 700 °C;
- продувка системы азотом при охлаждении реактора от 700 до 500 °C.

Активный компонент добавки для снижения содержания оксидов серы в газах регенерации катализатора крекинга – смешанный Me, Mg, Al – оксид (предшественник гидротальцит, где в качестве Me = Ce, Co, Cu, Zr, V) – получали путем осаждения катионов металлов из растворов их азотнокислых солей с помощью карбамида (мочевины, $CO(NH_2)_2$), содержание оксида церия составляло 9-12 % мас., оксида металла-модификатора – 1-2 % мас. При данном методе синтеза [2] при высокой температуре образуется аммиак, который вступает в реакцию с анионами NO_3^-. В результате большое количество анионов CO_3^{2-} входит в межслоевое пространство, образуя тем самым гидротальцит. Преимущество использования мочевины в качестве осадителя заключается в том, что синтезируемый продукт не требует дополнительной отмывки от посторонних ионов (например, щелочных металлов), а также значительно сокращает количество сточных вод, что в совокупности существенно снижает затраты на получение гидротальцита [3].

После проведения пяти циклов «адсорбция SO_3 – восстановление сульфатов» (рисунок 1) установлена адсорбционная емкость к SO_3 ($S_{адс}$) активных компонентов

добавок для снижения содержания оксидов серы в газах регенерации катализатора крекинга.

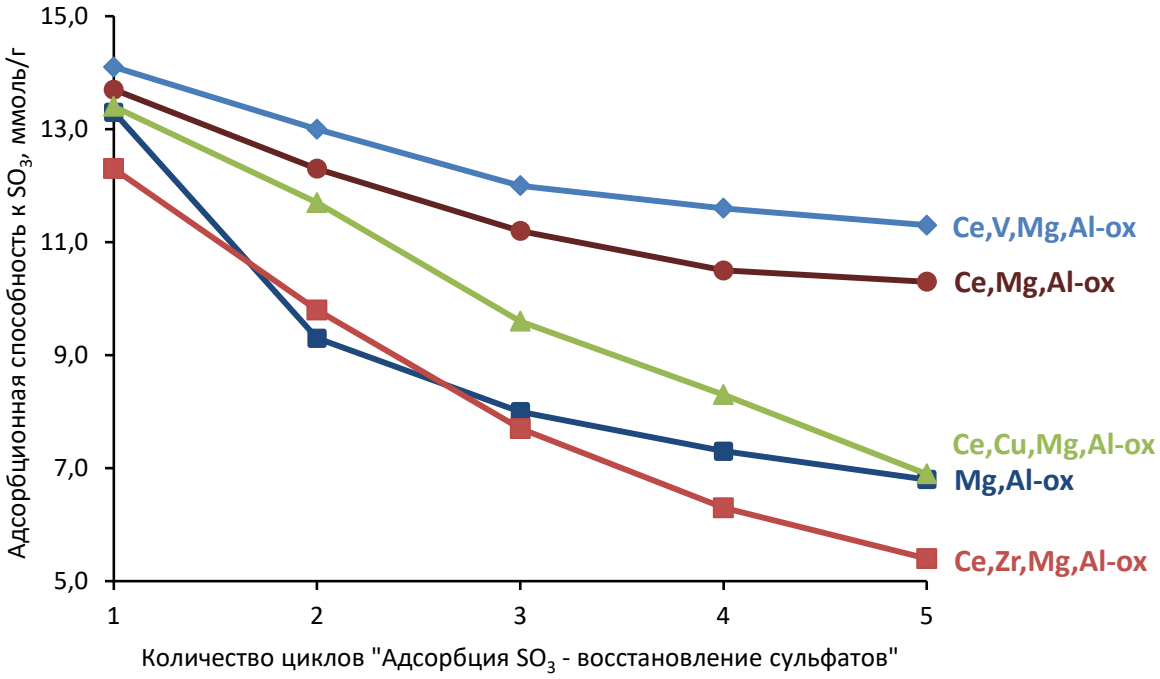


Рис. 1. Зависимость адсорбционной емкости к SO_3 (после проведения 5 циклов «адсорбция SO_3 – восстановление сульфатов») от содержания оксида металла-модификатора в активном компоненте добавки deSOx

Смешанный оксид, содержащий в своем составе оксид ванадия, показывает более стабильные свойства после проведения 5 циклов «адсорбция SO_3 – восстановление сульфатов»: снижение адсорбционной емкости к SO_3 ($S_{адс}$) для Ce,V,Mg,Al-оксида составило минимальные по сравнению с другими оксидами 20%.

Благодарности: Сотрудникам ЦНХТ ИК СО РАН: Савельевой Г.Г., Муромцеву И.В., Огурцовой Д.Н. Исследования проведены с использованием оборудования ЦКП «Национальный центр исследования катализаторов» Института катализа СО РАН.
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] Maholland M. K. // Petroleum Technology Quarterly. 2004. V.9. P. 71-75.
[2] Zeng H.-Y., Deng X., Wang Y.-J., Liao K.-B. // AIChE Journal. 2009. V.55. P. 1229-1235.
[3] Rao M.M., Reddy B.R., Jayalakshmi M., Jaya V.S., Sridhar B. // Materials Research Bulletin. 2005. V.40. P. 347-359.

СД-4-10

Интенсификация процесса жидкофазного пиролиза углеводородов в условиях селективного СВЧ нагрева

Болотов В.А.[1], Анисимов О.А.[2], Голубь Ф.С.[1], Пармон В.Н.[1,3]
1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
2 – Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск, Россия
3 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия
bolotov@catalysis.ru

В работе показана возможность интенсификации пиролиза углеводородов (УВ) с использованием локальной инициации радикально-цепного процесса (РЦП) крекинга, стимулирующей процесс и делающей его более управляемым. Инициация крекинга осуществлялась локальным перегревом: компактных зерен, специально вводимых в реакционный объем химически нейтральных включений — селективных поглотителей СВЧ энергии (СВЧ сенсибилизаторов). Варьировались условия проведения локально инициируемого крекинга, а также различные типы углеводородов.

Проведено исследование СВЧ крекинга н - гексадекана $C_{16}H_{34}$ (Тк=286,5°С) и н - октакозана $C_{28}H_{58}$ (Тк= 432°С). Эксперименты выполнены на специальном СВЧ – стенде, оснащенным твердотельным СВЧ генератором «SAIREM» (регулируемая частота генерации 2450±50МГц, регулируемая мощность до 450 Вт), в кварцевом реакторе полупериодического действия (V=10мл). В качестве поглотителей СВЧ-мощности были испытаны углеродные материалы (УНТ, сибунит), мелкосферический алюминий марки АСД-1 и магнитные ферросферы. Температура УВ поддерживалась вблизи точки кипения, то есть процесс протекал в жидкой фазе. Установлено, что основными продуктами в условиях селективного СВЧ нагрева являются линейные альфа-олефины (ЛАО) и алканы (C_2-C_{26}). Проведение процесса в жидкой фазе приводит к значительному росту селективности по ЛАО по сравнению с термическим крекингом.

Исследован СВЧ крекинг сквалана, антрацена и октадецилнафталинов в присутствии УНТ. Температура УВ поддерживалась вблизи точки кипения (Т = 350-430°С), то есть процесс протекал в жидкой фазе. Показано, что в ходе СВЧ крекинга УВ происходит преимущественно разрыв С-С связи алифатических заместителей с сохранением ароматического фрагмента.

В целях установления механизма селективного образования альфа-олефинов СВЧ крекинг н - гексадекана был проведен в двух вариантах: в газовой и жидкой фазах с использованием СВЧ сенсибилизатора SiC (карбид кремния, марка 54С). SiC был выбран, т.к. обладает высоким коэффициентом поглощения СВЧ энергии, низкой площадью поверхности, а также химической инертностью, чтобы исключить каталитическое влияние на процесс термического крекинга. СВЧ сенсибилизатор использовался в виде зерен (фр. 1,4-1,7 мм). Навеска m_{SiC} =0,5-2г, время эксперимента 50 - 160 мин. Эксперименты в газовой фазе были выполнены на СВЧ – стенде в проточном кварцевом

реакторе. Подача сырья в газовой фазе осуществлялась из барботера (T=250°C) инертным газом-носителем (N_2) со скоростью 3,9г/ч. Эксперименты проводились при двух температурах: 550°C и 600°C; и двух навесках SiC: 0,5 г и 2 г.

Для жидкофазного СВЧ крекинга селективность по ЛАО для газообразных продуктов составила 74,3%, для жидких – 92,4% при конверсии 49,5%. В случае газофазного СВЧ крекинга в проточном режиме оценку конверсии проводили без учета вклада газообразных продуктов. При навеске m_{SiC} =2 г конверсия составляла не менее 6,6% и 9,8% для T=550°C и 600°C соответственно. При навеске m_{SiC}=0,5 г конверсия составляла не менее 3,3% и 11,5% для T=550°C и 600°C соответственно. Селективность по ЛАО для жидких продуктов составляла 63-64% при температуре T=550°C и 71-74% при температуре T=600°C независимо от навески SiC. Селективность по ЛАО для газообразных продуктов составила 71±0,5% во всех экспериментах в газовой фазе.

Анализ результатов позволил построить эмпирическую модель процесса в условиях локальной инициации крекинга. Показано, что основными продуктами пиролиза н-$C_{16}H_{34}$ в условиях селективного нагрева СВЧ сенсибилизатора как в газовой, так и в жидкой фазе являются ЛАО (C_2-C_{14}), получаемые с близкой фракционной селективностью. Сходство результатов, указывает на то, что в обоих случаях процесс является, по существу, газофазным: если зерно СВЧ сенсибилизатора окружает газ, то процесс происходит в пограничном слое; если СВЧ сенсибилизатор помещен в жидкость, крекинг происходит в парогазовой оболочке, окружающей раскаленное зерно. В обоих случаях осуществляется неразветвленный РЦП по схеме Райса:

Инициирование или зарождение радикалов (цепи)

$$R_1 – R_2 \rightarrow R^{\cdot}_1 + R^{\cdot}_2 \qquad (I)$$

Продолжение цепи, включающее реакции распада длинноцепочечных радикалов:

$$R^{\cdot}_1 \rightarrow R^{\cdot}_3 + \alpha\text{-олефины} \quad (II1)$$

$$R^{\cdot}_3 \rightarrow R^{\cdot}_4 + \alpha\text{-олефины} \quad (II2)$$

а также (реакции отрыва атомов водорода от молекулы УВ):

$$R^{\cdot}_к + RH \rightarrow R^{\cdot} + R_{кН} \qquad (III)$$

Обрыв цепи (рекомбинация радикалов)

$$R^{\cdot}_к + R^{\cdot}_к \rightarrow R_к – R_к \qquad (IV)$$

Повышенный выход α-олефинов в газовой фазе связан высокой вероятностью вторичного распада радикалов по реакции (II2), в отличие от истинно жидкофазного крекинга, где такой распад подавлен конкурентным процессом (III), высоковероятным в плотной жидкости.

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

СД-4-11

Гетерогенные родиевые катализаторы на основе пористых органических каркасов для гидроформилирования и тандемной реакции гидроформилирования-ацетализации

Ван Ханлин, Ненашева М.В., Горбунов Д.Н.
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия
whl767984401@gmail.com

Гидроформилирование — это превращение алкенов и синтез-газа в альдегиды в присутствии катализаторов при повышенном давлении и температуре. Ежегодно по реакции гидроформилирования в мире производится не менее 10 млн. тонн альдегидов. Полученные альдегиды, в основном, перерабатываются в более востребованные соединения, такие как эфиры, карбоновые кислоты, ацетали, сложные эфиры [1]. Гидроформилирование в промышленности проводится с использованием растворимых металлокомплексных катализаторов.

В последние годы появилось большое количество сообщений о гетерогенных катализаторах с использованием органических полимеров в качестве носителей. Эти материалы обладают широким спектром свойств, которые могут быть тонко настроены в процессе синтеза для создания катализаторов гидроформилирования, подходящих для переработки различных субстратов [2]. Пористые ароматические каркасы (PAF) являются одними из таких полимеров. Они обладают жестким каркасом и достаточно высокой площадью поверхности, к тому же, ароматические фрагменты PAF могут быть химически модифицированы с целью введения различных функциональных фрагментов.

В нашей работе для создания катализаторов были использованы носители PAF-SO_3 и PAF-Im (Im = имидазол). Катализаторы PAF-SO_3-RhNPs и PAF-Im-RhNPs были получены путем нанесения наночастиц родия методом пропитки хлоридом родия (III) с последующим восстановлением боргидридом натрия (рисунок 1). Массовые доли родия составили 4,2 и 6,5 %, соответственно.

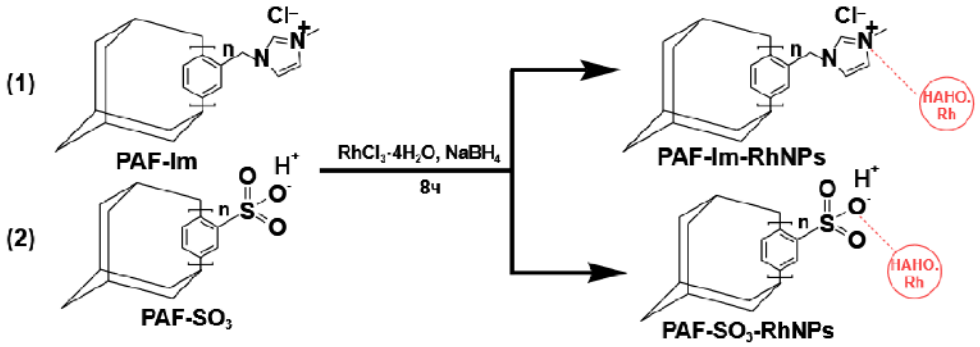


Схема 1. Синтез гетерогенных катализаторов PAF-Im-RhNPs (1) и PAF-SO_3-RhNPs (2)

Полученные катализаторы были также промыты серной кислотой (PAF-Im-RhNPs-SA, ω (Rh) = 9,4 % и PAF-SO_3-RhNPs-SA, ω (Rh) = 1,7 %). Наличие наночастиц родия было установлено методами ПЭМ и РФЭС. Все четыре катализатора были протестированы в реакции гидроформилирования гексена-1 (рисунок 2).

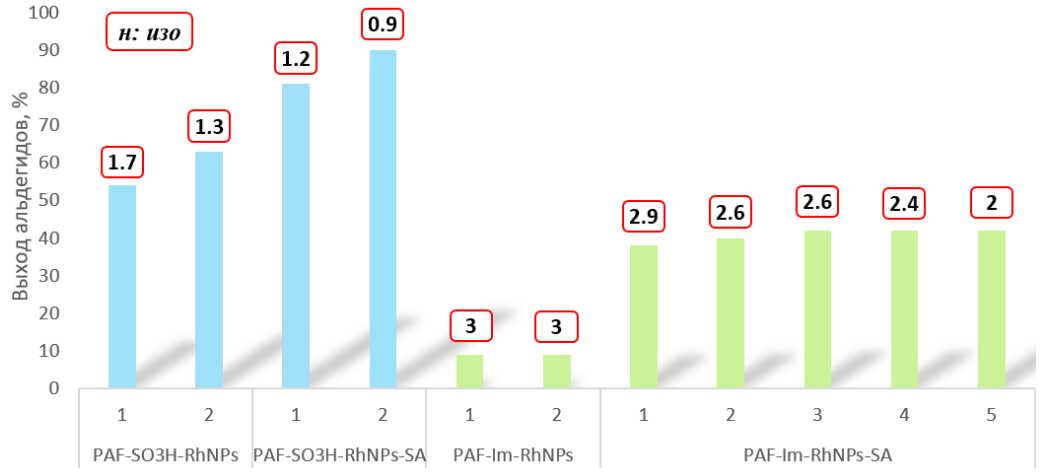


Рисунок 2. Исследование активности катализаторов при многократном использовании в гидроформилировании гексена-1. Условия: катализатор 30 мг, толуол 2.5 мл, гексен-1 0.3 мл, 110℃, CO:H_2=1:1 4 МПа 1 ч.

Результаты экспериментов показали, что все катализаторы оказались активны при многократных использованиях. Промывка катализаторов серной кислотой положительно сказалась на их активности. Кроме того, катализатор PAF-SO_3-RhNPs-SA оказался активен в тандемной реакции гидроформилирования-ацетализации гексена-1 в присутствии этиленгликоля.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда, проект № 22-79-10044.

Литература:

[1] Alsalahi W., Trzeciak A.M. Rhodium-catalyzed hydroformylation under green conditions: Aqueous/organic biphasic, “on water”, solventless and Rh nanoparticle-based systems // Coordination Chemistry Reviews. 2021. Vol. 430. P. 213732.
[2] Zhuchkov D.P. et al. Polymeric Heterogeneous Catalysts in the Hydroformylation of Unsaturated Compounds // Pet. Chem. 2021. Vol. 61, № 1. P. 1–14.

СД-4-12

Приготовление никель-содержащих углеродных ксерогелей золь-гель методом и их каталитические свойства

Веселов Г.Б.[1], Шубин Ю.В.[2], Ведягин А.А.[1]
1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
2 – Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск, Россия
g.veselov@catalysis.ru

Исследование направлено на разработку нового подхода к приготовлению катализаторов – одностадийного метода получения металл-содержащих углеродных ксерогелей. Углеродные ксерогели (УК) - это материалы, получаемые пиролизом пористых полимеров, формирующихся в результате поликонденсации резорцина и формальдегида. Известно, что варьирование параметров синтеза УК на стадии поликонденсации позволяет изменять их свойства в широких пределах – варьировать радиус пор от 5 до 500 нм, размер частиц от нескольких нанометров до 1-2 микрон, вводить гетероатомы за счёт совместной поликонденсации – азот, бор и другие [1]. В рамках данного исследования проводилась разработка методики синтеза УК, содержащих металлические и биметаллические частицы, заключающейся во введении в раствор предшественников солей металлов (никеля, меди и др.). На первом этапе работы проводилась оптимизации методики приготовления УК, содержащих никель (Ni@УК). Изучено влияние таких параметров, как pH, концентрация реагентов в смеси, присутствие комплексообразователей. Полученные материалы обладают удельной поверхностью 650-750 $м^2/г$, а их размер пор можно контролируемо изменять в диапазоне от 15 нм до более 100 нм. Влияние концентрации резорцина и формальдегида в растворе предшественников на свойства образцов представлено на рисунке 1. Согласно данным ПЭМ, образцы Ni@УК сохраняет разупорядоченную микропористую структуру, характерную для УК, а частицы никеля имеют размер от 5 до 15 нм.

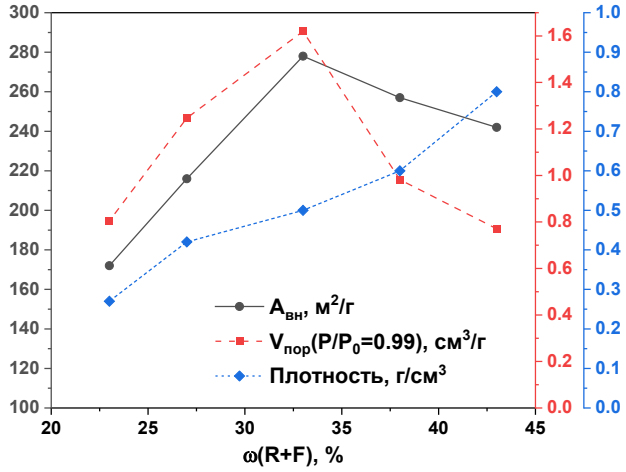


Рис. 1. Зависимость текстурных характеристик материалов Ni@CX от массовой концентрации резорцина и формальдегида (ω(R+F)) в растворе.

СД-4-12

Далее, разработанная методика была модифицирована для получения биметаллических частиц Ni-Cu, Ni-Fe и Ni-Pd в структуре УК. Известно, что ионы Cu^{2+} могут восстанавливаться формальдегидом в водном растворе до Cu_2O. В нашем случае это наблюдалось только при pH=6.8 и более. Соответственно, в более кислой среде удалось получить гомогенные резорцин-формальдегидные гели, содержащие ионы меди и никеля. После сушки этих материалов и пиролиза в атмосфере аргона были получены материалы, содержащие сплавные частицы Ni-Cu (рис. 2).

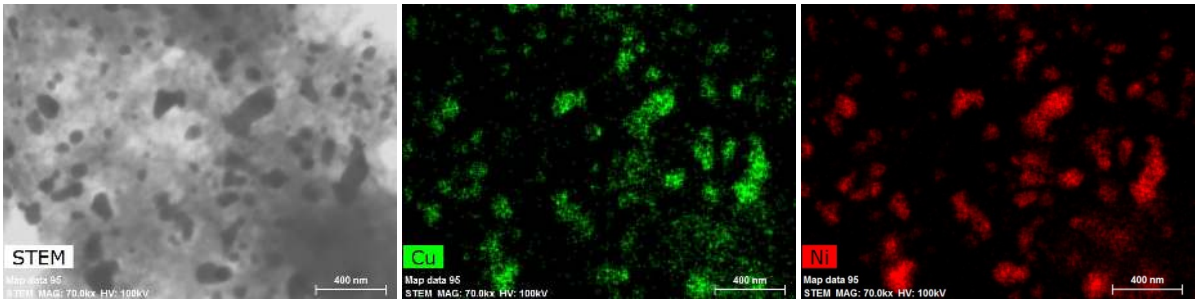


Рис. 2. Данные элементного картирования для образца Ni-Cu(4:1)@УК.

Проведены каталитические испытания полученных образцов в реакции селективного гидрирования бутадиена. Как правило, в промышленности для удаления примесей алкадиенов используются палладиевые катализаторы. Необычно высокая селективность никель-содержащих катализаторов на основе УК наблюдалась ранее в работе [2]. В данном исследовании было изучено влияние способа приготовления на каталитические свойства Ni@УК, а за счёт приготовления биметаллических частиц удалось существенно повысить стабильность катализаторов.

Благодарности: *Работа выполнена при финансовой поддержке Министерством науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0034).*

Литература:

[1] Veselov G. B., Vedyagin A. A. // Materials. 2023. Т. 16. №. 19. С. 6566.
[2] Молчанов В. В. и др. // Кинетика и катализ. 2008. Т. 49. №. 5. С. 734-740.

СД-4-13

Влияние активности катализаторов на изотопный обмен между углекислым газом и водой в контактных устройствах мембранного типа

Вораксо И.А., Растунова И.Л., Чеботов А.Ю., Шимко В.Г., Ефимова И.О.
ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
vorakso.i.a@muctr.ru

Химический изотопный обмен (ХИО) между углекислым газом и жидкой водой обладает плохой кинетикой. Интенсифицировать процесс можно за счёт добавления в воду гомогенных добавок, которые улучшат растворимость и гидратацию молекул CO_2 в воде. Однако, при организации многоступенчатого процесса такой подход является нетехнологичным [1]. Ускорить изотопный обмен можно с помощью гетерогенного катализатора. В таком случае необходимо обеспечить защиту активных центров катализатора от попадания жидкой воды. Этого можно достичь за счёт гидрофобизации зерен катализатора или использования контактных устройств, в которых катализатор пространственно отделён от потока жидкой воды, таких как, например, контактное устройство мембранного типа (КУМТ) [2].

КУМТ представляет из себя ячейку, разделённую на два пространства мембраной, проницаемой для воды и непроницаемой для газа. В одно пространство помещается катализатор, и через него идёт парогазовый поток, а через второе противотоком движется жидкая вода. При такой организации процесса ХИО между углекислым газом и водой идёт в две стадии: каталитический изотопный обмен (КИО) между CO_2 и парами воды на активных центрах катализатора и фазовый изотопный обмен (ФИО) между водой и её парами на поверхности мембраны.

В работе представлены результаты определения массообменных характеристик процесса изотопного обмена между углекислым газом и водой в КУМТ с различными катализаторами: промышленный катализатор НТК-10-2ФМ и два нанесённых – оксид никеля на γ-Al_2O_3 и оксид церия на γ-Al_2O_3. Катализаторы готовили методом пропитки носителя водным раствором нитрата соответствующего металла с последующим термически разложением соли на поверхности оксида алюминия. Исследование удельной поверхности, пористости, а также состава поверхности были выполнены в ЦКП им. Д.И. Менделеева. Результаты представлены в таблице 1.

Исследование активности катализаторов проводили в динамическом режиме при пропускании смеси углекислого газа и паров воды через слой катализатора при следующих условиях: T=348 К; P=0,1 МПа; G_{CO2}=1,2 моль/ч; G_{H2O}=0,3 моль/ч. В качестве критерия активности катализаторов приняли наблюдаемую константу скорости (k, $с^{-1}$) и скорость изотопного обмена ($R_{ИО}$, моль/($м^3$·с)). Результаты представлены в таблице 1. Активность катализатора НТК-10-2ФМ была ранее исследована [3], и при тех же условиях эксперимента составила: k=2,35±0,35 $с^{-1}$; $R_{ИО}$=14,4±2,2 моль/($м^3$·с)

Таблица 1. Характеристики синтезированных катализаторов

Характеристика	Катализатор	
	Ce_2O_3/Al_2O_3	NiO/Al_2O_3
Соотношение оксид металла : оксид алюминия, мол. % : мол. %	68,2 : 31,8	99,0 : 1,0
Удельная поверхность, $м^2/г$	133	199
Общий объём пор, $см^3/г$	0,28	0,29
Средний диаметр пор, нм	7,8	5,9
Наблюдаемая константа скорости k, $с^{-1}$	1,04±0,10	6,38±0,64
Скорость изотопного обмена $R_{ИО}$, моль/($м^3$·с)	5,49±0,36	33,6±2,2

Определение массообменных характеристик ХИО между углекислым газом и водой в КУМТ проводили в противоточной установке в режиме независимых потоков при следующих условиях: T=348 К; P=0,1 МПа; G_{CO2}=18,5 нл/ч; L_{H2O}=31,7 мл/ч. По результатам изотопного анализа определяли следующие массообменные характеристики: ЧЕП – число единиц переноса (N_x), ЧТСР – число теоретических ступеней разделения (n) и коэффициент массопередачи (K_{ox}, м/с). Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2. Массообменные характеристики ХИО с различными катализаторами

Катализатор	N_x	n	K_{ox}, м/с
НТК-10-2ФМ	0,163±0,011	0,125±0,010	3,34±0,23
NiO/Al_2O_3	0,176±0,013	0,159±0,012	3,61±0,26
Ce_2O_3/Al_2O_3	0,116±0,015	0,082±0,010	2,38±0,31

Из данных таблицы видно, что несмотря на почти втрое большую активность катализатора NiO/Al_2O_3 по сравнению с НТК-10-2ФМ, на массообменные характеристики это повлияло незначительно. Это позволяет предположить, что при наличии высокоактивного катализатора (k > 5 $с^{-1}$) процесс ХИО лимитируется процессами связанными с мембраной, аналогично ХИО в системе вода – водород [4].

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

Литература:

[1] Андреев Б.М. и др. Разделение изотопов биогенных элементов в двухфазных системах. // М.: ИздАТ, 2003. 376 с.
[2] Контактное устройство для изотопного обмена водорода или углекислого газа с водой: пат. 2 375 107. Рос. Федерация. Растунова И.Л., Розенкевич М.Б. № 2008117569/12; заявл. 06.05.2008; опубл. 10.12.2009.
[3] Курчева Т.А., Вораксо И.А., Чеботов А.Ю., Растунова И.Л. Изотопный обмен кислорода между углекислым газом и водой на гетерогенном катализаторе // Успехи в химии и химической технологии. 2021. Т. XXXV. №9 (244). С.121-123.
[4] Растунова И.Л., Чеботов А.Ю., Вораксо И.А., Розенкевич М.Б. Изотопный обмен между углекислым газом и водой в контактных устройствах с трубчатыми мембранами // Химическая промышленность сегодня. 2023. № 6. С.46-51.

СД-4-14

Особенности дегидрирования пропана на катализаторах Mn/γ-Al_2O_3, полученных различными способами

Восмериков А.А., Степанов А.А., Восмерикова Л.Н.
Институт химии нефти СО РАН, Томск, Россия
antonvosmerikov@gmail.com

На сегодняшний день производство легких олефинов является неотъемлемой частью современной промышленности. Существующие методы производства, такие как пиролиз и крекинг, имеют свои ограничения, поэтому дегидрирование пропана является альтернативным способом производства пропилена, особенно актуальным для регионов, где имеются значительные запасы дешевого и доступного легкого углеводородного сырья. Одной из наиболее перспективных технологий для реализации данного процесса является каталитическое дегидрирование пропана, где выбор и модификация катализатора играют решающую роль в достижении высокой его активности и селективности. Оксид алюминия (γ-Al_2O_3) широко используется в качестве основы для различных катализаторов, благодаря своей высокой термической стабильности и большой удельной поверхности. Для повышения эффективности катализатора в его структуру вводят различные модифицирующие добавки. Одним из таких перспективных модификаторов может стать марганец, который способен улучшить каталитические свойства γ-Al_2O_3 за счет формирования новых активных центров, ответственных за селективность образования пропилена, и снижения скорости коксообразования. Целью данной работы является исследование влияния способа получения катализаторов Mn/γ-Al_2O_3 на их активность и селективность в процессе дегидрирования пропана.

Гамма-форму оксида алюминия (γ-Al_2O_3) получали путем термической обработки псевдобемита (AlOOH), предоставленного ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов», при температуре 550 °C в течение 4 часов. Модифицирование γ-Al_2O_3 проводили тремя способами: 1) пропиткой его водным раствором соли марганца ($Mn(NO_3)_2$•$4H_2O$); 2) сухим механическим смешением в вибромельнице порошка γ-Al_2O_3 с солью марганца ($Mn(NO_3)_2$•$4H_2O$); 3) ионным обменом с использованием водного раствора азотнокислого марганца ($Mn(NO_3)_2$•$4H_2O$). Расчетное содержание марганца (в пересчете на металл) во всех катализаторах составляло 4,0 мас.%.

Активность исследуемых катализаторов изучали на стендовой установке проточного типа со стационарным слоем катализатора (V = 3 $см^3$) при температуре реакции 550–650 °C, объемной скорости подачи сырья 500 $ч^{-1}$ и атмосферном давлении. Продукты реакции анализировали методом газовой хроматографии с использованием хроматографа «Хроматэк-Кристалл 5000.2»

Результаты исследований каталитических свойств образцов показали, что при температуре 600 °С все исследуемые катализаторы характеризуются достаточно высокой селективностью в отношении образования пропилена, при этом наибольшей селективностью по пропилену обладает образец, полученный методом механического смешения. Катализатор Mn/γ-Al_2O_3, в который марганец введен методом ионного обмена, проявляет наименьшую селективность в отношении образования пропилена, чем образцы, полученные другими методами ($S_{пропилен}$= 63,1%). Это связано с тем, что катализатор, приготовленный методом ионного обмена, содержит больше активных центров, способствующих образованию этилена. При повышении температуры процесса до 650 °С все катализаторы демонстрируют тенденцию к снижению селективности по отношению к пропилену и увеличению селективности образования этилена. В то же время катализаторы, приготовленные методами пропитки и механического смешения, демонстрируют несколько меньшую селективность к пропилену и более высокую селективность к продуктам крекинга (S_{C1-C2}), чем образец, полученный ионным обменом. Особенно можно отметить образец, приготовленный методом пропитки, селективность по алканам C_1–C_2 на нем достигает 33.3%.

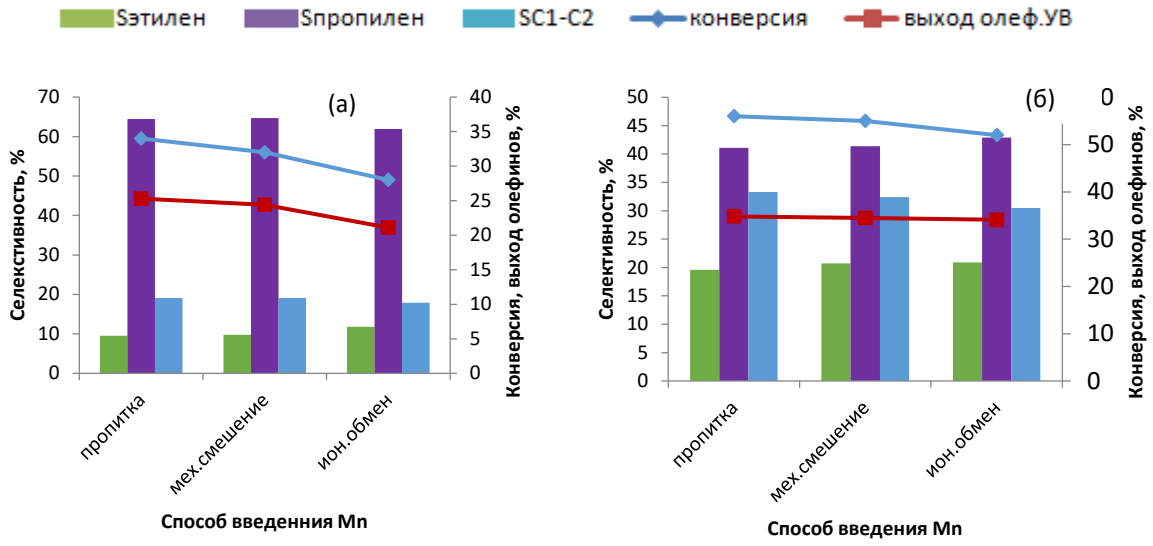


Рис. 1. Влияние способа введения Mn в γ-Al_2O_3 на основные показатели процесса превращения пропана при температуре 600 °С (а) и 650 °С (б)

Таким образом, Mn-содержащие катализаторы, полученные методами пропитки и механического смешения, проявляют высокую селективность в отношении образования целевого продукта в процессе конверсии пропана при температуре не выше 600 °С. В то же время, ионный обмен является наиболее эффективным методом введения марганца в γ-Al_2O_3 для селективного дегидрирования пропана в условиях более высоких температур проведения процесса.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда проект № 24-23-00386

СД-4-15

Влияние предварительной обработки цеолита типа ZSM-5 на его активность в процессе получения низших олефинов из пропана

Восмерикова Л.Н., Восмериков А.А., Барбашин Я.Е., Восмериков А.В.
Институт химии нефти СО РАН, Томск, Россия
lkplu@ipc.tsc.ru

Рост мирового спроса на легкие олефины заставляет химическую промышленность внедрять инновации и разрабатывать новые способы их получения. В этом отношении процесс дегидрирования низкомолекулярных парафинов является одним из перспективных способов получения соответствующих олефиновых углеводородов. Реакция является эндотермической, равновесная концентрация целевых продуктов достигает экономически приемлемых значений при температурах выше 550 °C. Несмотря на относительно высокую температуру процесса, скорость дегидрирования остается низкой, поэтому необходимо присутствие катализатора. Цеолиты представляют собой микропористые кристаллические материалы, которые благодаря большой поверхности, наличию пор нанометрового диапазона и хорошей термической стабильности могут использоваться для получения катализаторов дегидрирования алканов C_2–C_4 [1-3]. При этом предварительная подготовка цеолита перед его использованием имеет немаловажное значение. Под действием различных предварительных обработок цеолита происходит изменение его физико-химических и кислотных свойств, что открывает большие возможности целенаправленного влияния на активность катализатора в процессе получения олефинов из низших алканов. Целью данной работы явилось исследование влияния кислотной, термопаровой и щелочной обработок цеолита типа ZSM-5 на его физико-химические, кислотные и каталитические свойства в превращении пропана в низшие олефины.

Для проведения исследований синтезирован высококремнеземный цеолит типа ZSM-5 с мольным отношением SiO_2/Al_2O_3 = 100. Кислотную обработку проводили путем воздействия на исходный цеолит в H-форме 1 N водными растворами борной, азотной и лимонной кислот при 90 °C в течение 2 ч и постоянном перемешивании. Термопаровую обработку (ТПО) цеолита осуществляли водяным паром (объемная скорость подачи воды – 2 $ч^{-1}$) при варьировании температуры обработки от 500 до 600 °C в течение 2 ч при каждой температуре. Щелочную обработку проводили путем воздействия на исходный цеолит 0,2; 0,5 или 1,0 М растворами NaOH при 60 °C в течение 2 ч и интенсивном перемешивании. Полученные катализаторы испытывали в процессе превращения пропана в олефиновые углеводороды на стендовой каталитической установке проточного типа.

Установлено, что кислотная обработка цеолита сопровождается уменьшением концентрации слабых и сильных кислотных центров в результате удаления атомов алюминия из решетки цеолита с одновременным разрушением кислотных центров.

Наблюдаемые изменения в кислотных свойствах цеолита при кислотной обработке приводит к повышению его дегидрирующей активности и позволяет снизить температуру проведения процесса превращения пропана как минимум на 50 °С. При этом обнаружено, что чем слабее используемая для обработки цеолита кислота, тем выше становится дегидрирующая активность катализатора.

Проведенные исследования показали, что условия проведения ТПО цеолита существенно влияют на распределение его кислотных центров – происходит уменьшение силы и концентрации сильных кислотных центров, что приводит в процессе превращения пропана к увеличению селективности образования олефиновых углеводородов и существенному уменьшению образования ароматических углеводородов. Оптимальной температурой проведения ТПО цеолита является 600 °С. В результате термопаровой обработки цеолита при данной температуре происходит значительное снижение концентрации кислотных центров, в большей степени сильных кислотных центров, относящихся к бренстедовским кислотным центрам. Напротив, слабокислотные центры, соответствующие льюисовским кислотным центрам, являются более устойчивыми к воздействию ТПО. Образование новых льюисовских кислотных центров и существенное уменьшение силы и концентрации бренстедовских кислотных центров приводит к снижению скорости протекания реакций ароматизации и коксообразования, т.к. при участии бренстедовских кислотных центров происходит образование ароматических углеводородов и продуктов уплотнения.

Установлено, что после проведения щелочной обработки цеолита наблюдается уменьшение его удельной поверхности и формирование дополнительного количества мезопор, что, в свою очередь, сказывается на каталитических свойствах цеолитного катализатора в процессе превращения пропана в олефиновые углеводороды. Обработка цеолитного катализатора 1,0 М раствором NaOH приводит к повышению селективности образования олефинов C_2–C_4 из пропана, которая при температуре процесса 650 °С и объёмной скорости подачи исходного сырья 500 $ч^{-1}$ достигает 32,0 % при степени конверсии пропана 81 %. Цеолиты, подвергнутые термопаровой и щелочной обработкам, могут использоваться для приготовления эффективных катализаторов превращения природных углеводородных газов в низшие олефины.

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (FWRN-2021-0004).

Литература:

[1] Rahimi N., Karimzadeh R. // Appl. Catal. A: Gen. 2011. V. 396. N 1-2. P. 1–17.
[2] Восмериков А.А., Восмерикова Л.Н., Барбашин Я.Е., Восмериков А.В //Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия. 2023. Т. 16 № 4. С. 573–583.
[3] Vafi L., Karimzadeh R.// J. Nat. Gas. Sci. Eng. 2015. V. 27. P. 751–756.

СД-4-16

Влияние кислотности углеродного носителя на размер частиц рутения и активность в гидрировании глюкозы

Голубков В.А., Зайцева Ю.Н., Сычёв В.В., Еремина А.О., Наслузов В.А., Таран О.П.
Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия
golubkov.va@icct.krasn.ru

Сахарный спирт сорбит широко используется в производстве продуктов питания, средств личной гигиены и медикаментов, в том числе в качестве сырья для получения витамина С. Промышленным методом его получения является каталитическое гидрирование глюкозы в воде в присутствии катализаторов на основе никеля Ренея при температурах 80-140°С и давлениях водорода до 50 бар [1]. Выщелачивание Ni и загрязнение продукта являются актуальными проблемами таких катализаторов. Внедрение в производство сорбита стабильных и безопасных катализаторов позволит сократить производственные затраты на очистку продукта, снизить энергетические затраты, и тем самым улучшить эколого-экономические показатели процессов глубокой химической переработки растительного сырья. Целесообразно использовать нанесённые рутениевые катализаторы, так как рутений наиболее активный метал платиновой группы в аквафазных реакциях гидрирования карбонильных соединений [2-4]. Активность и стабильность рутения, нанесённого на углеродный носитель, значительно превосходит активность катализаторов на основе никеля Ренея [5]. Углеродные материалы в качестве носителей имеют ряд положительных качеств: гидротермальная и химическая устойчивость, широкий диапазон текстурных характеристик, как правило, невысокая цена. Кроме того, на поверхности углеродных материалов могут быть созданы функциональные группы различной природы, позволяющие варьировать и настраивать химические свойства носителя, а, следовательно, и катализатора [6].

Нами проведено исследование влияния окислительной обработки углеродного носителя на размер частиц и гидрирующую активность нанесённого рутения. Приготовлены серии углеродных носителей на основе углеродных материалов Сибунит и СМК-3. Они были модифицированы окислением влажным воздухом и сульфированием серной кислотой для создания кислотных групп на поверхности. На основе данных носителей нанесённые рутениевые катализаторы были синтезированы методом пропитки по влагоёмкости с последующим восстановлением в токе водорода. Носители и катализаторы охарактеризованы физико-химическими методами (адсорбция-десорбция азота, РФА, РФЭС, ПЭМ, кислотно-основное титрование, определение pH точки нулевого заряда).

Катализаторы показали высокую эффективность и селективность в гидрировании глюкозы (Табл. 1). Условия реакции: 170 мг катализатора; 408 мг глюкозы; 5,5 МПа H_2; 33,5 мл H2O; 60°С; 90 мин.

Таблица 1. Результаты кинетических исследований катализаторов в процессе гидрирования глюкозы

Катализатор	Константа скорости, сек$^{-1}$	Конверсия глюкозы, мол. %	Выход ксилита, мол. %	Селективность, мол. %
2RSib	1.23±0.07	90	87	97
2RSib400	2.04±0.18	98	96	98
2RSib450	2.17±0.11	98	96	98
2RSib500	1.41±0.10	96	95	99
2RSibsulf	1.85±0.16	95	85	89
2RCMK	3.05±0.27	99	91	92
2RCMK400	1.15±0.11	89	84	94
2RCMK450	2.12±0.17	98	94	96
2RCMK500	1.58±0.06	93	87	94
2RCMKsulf	1.85±0.01	96	92	96

Зависимости активности Ru/C катализаторов в гидрировании глюкозы от кислотности носителя для разных серий носителей существенно отличаются (Рис.1). Для катализаторов на Сибуните активность повышается с увеличение количества кислотных

групп носителя, для СМК, напротив, снижается. Однако в обеих сериях максимальную активность демонстрируют катализаторы, содержащие частицы рутения примерно одинакового размера – около 1,6 нм (Рис. 2).

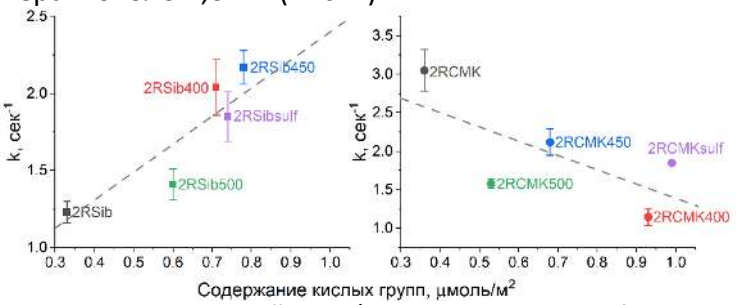


Рис. 1. Зависимости активностей 2%Ru/C катализаторов в гидрировании глюкозы от кислотности носителя

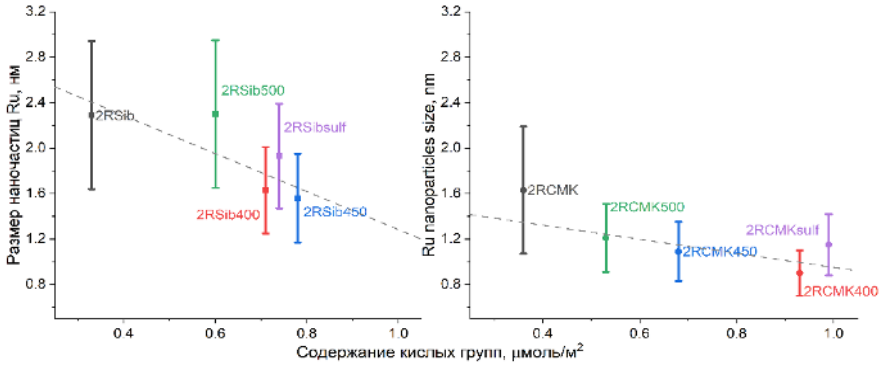


Рис. 2. Влияние кислотных групп носителя на размеры частиц рутения

DFT моделирование показало, что кислотные группы приводят к стабилизации более мелких частиц рутения. То есть в обоих случаях модификация носителя окислением и сульфированием приводит к уменьшению среднего размера частиц металла. Однако вследствии различий в площади удельной поверхности (~ 400 и 1400 $м^2/г$ для носителей серии Сибунит и СМК, соответственно), размеры частиц Ru на этих носителей заметно отличаются. Модификация поверхности кислотными группами в обоих случаях ведёт к уменьшению размеров. В случае катализаторов серии Сибунит это позволяет достичь оптимального размера и максимальной активности, а в случае СМК, окисление носителя приводит к формированию слишком мелких и менее активных частиц Ru.

Таким образом, выявлено влияние кислотности углеродного носителя на размеры частиц рутения и активность Ru/C катализатора в реакции гидрирования глюкозы до сорбита. Получены катализаторы, превосходящие по активности известные из литературы результаты для изучаемого процесса.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект №21-73-20269), в рамках государственного задания ИХХТ СО РАН (проект №FWES-2021-0012).

Литература:

[1] Schiweck H., Bär A., Vogel R., Schwarz E., Kunz M., Lüssem B., Moser M. and Peters S. // Sugar Alcohols. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 2012.
[2] Michel C., Gallezot P. // ACS Catalysis. – 2015. – Vol. 5, № 7. – P. 4130-4132.
[3] Gromov N.V., Medvedeva T.B., Rodikova Y.A., Timofeeva M.N., Panchenko V.N., Taran O.P., Kozhevnikov I.V., Parmon V.N. // Bioresource Technology. 2021. Vol. 319. P. 124122.
[4] 1. Голубков В. А., Зайцева Ю. Н., Кирик С. Д., Еремина А. О., Сычев В. В., Таран О. П. // Химия растительного сырья. 2023. № 4. С. 397-405.
[5] Hoffer B.W., Crezee E., Mooijman P.R.M., van Langeveld A.D., Kapteijn F., Moulijn J.A. // Catalysis Today. 2003. Vol. 79-80. P. 35-41.
[6] Taran O.P., Descorme C., Polyanskaya E.M., Ayusheev A.B., Besson M., Parmon V.N. // Catalysis in Industry. 2013. V. 5. № 2. P. 164-174.

СД-4-17

Окислительная конверсия этана на MoVTeNbBiOx катализаторе

Горбунова А.С., Бондарева В.М., Соболев В.И.
Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
gorbunova@catalysis.ru

Окислительную конверсию этана можно использовать для получения этилена, наиболее крупнотоннажного продукта современной нефтехимии. Эффективными катализаторами для данной реакции являются катализаторы на основе смешанных MoVTeNb оксидов [1]. Введение модифицирующих добавок позволяет оказывать влияние на каталитические свойства. Соотношение продуктов реакции зависит от условий проведения процесса, что дает возможность получать помимо этилена в качестве дополнительного ценного продукта уксусную кислоту. Это актуально для таких процессов как производство мономера винилацетата, сополимера этилена и винилацетата, этилацетата.

В данной работе исследовались физико-химические характеристики модифицированного висмутом MoVTeNb оксидного катализатора и его каталитические свойства в зависимости от условий реакции – состава реакционной смеси, температуры реакции и времени контакта.

Массивный MoVTeNbBiOx катализатор был получен методом, описанным в [2]. Содержание висмута выбрано на основании [3]. Катализатор расчетного катионного состава $Mo_1V_{0,3}Te_{0,23}Nb_{0,12}Bi_{0,015}$ получали смешением водных растворов исходных соединений с последующим удалением растворителя и ступенчатой термообработкой. В качестве исходных соединений использовали парамолибдат аммония, метаванадат аммония, теллуровую кислоту, нитрат висмута и оксалат ниобия ($C_2O_4^{2-}$: Nb = 3 : 1).

Для характеризации образца использовались низкотемпературная сорбция аргона, СЭМ, ААС, РФА. Каталитические свойства образцов исследовали в проточной установке с on-line хроматографическим анализом компонентов реакционной смеси. Эксперименты проводили в трубчатом реакторе при атмосферном давлении в неподвижном слое катализатора (фракция 0,25–1,0 мм). Состав исходной реакционной смеси варьировался в следующих пределах: C_2H_6 от 10 до 27 % об.; O_2 от 3 до 27 % об., H_2O от 0 до 65 % об. ; азот – до 100 % об., температуру реакции – в интервале 360-400^{o}C, время контакта – от 2 до 5,5 с.

Удельная поверхность массивного MoVTeNbBiOx катализатора составляет 5 м^2/г. Содержание фаз M1 и M2 - 89 и 21 %, соответственно, размер кристаллитов меняется в широких пределах от 100 до 400 нм.

Показано, что:

1. С ростом конверсии этана закономерным образом [4] снижается селективность по этилену и увеличивается селективность по оксидам углерода. Селективность по уксусной кислоте в изученном интервале конверсий этана (50-80 %) практически не меняется;
2. В изученном интервале температур реакции введение в реакционную смесь воды и увеличение ее содержания сопровождается ростом конверсии этана и селективности по уксусной кислоте;
3. При понижении температуры (от 400 до 360 °С) наблюдается увеличение селективности по уксусной кислоте;
4. В диапазоне O_2/C2H6 в пределах 0,5 - 2,0 каталитические свойства не меняются, но при снижении O_2/C2H6 менее 0,5 происходит падение активности. Селективность по этилену при этом уменьшается, а по уксусной кислоте, напротив, увеличивается.

Таким образом, вариацией температуры и содержания воды в реакционной смеси для процесса окислительной конверсии этана на массивном MoVTeNbBiOx можно управлять соотношением продуктов в конечной смеси. Для увеличения относительного содержания уксусной кислоты нужно снижать температуру и увеличивать содержание воды в реакционной смеси, а для увеличения относительного содержания этилена увеличивать температуру и проводить реакцию в отсутствии паров воды.

Снижение активности при O_2/C2H6 < 0,5 может быть связано с дезактивацией катализатора вследствие недостатка кислорода.

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] Najari S., Saeid, S., Concepcion P., Dionysiou D. D., Bhargava S. K., Lee A. F., Wilson, K. //Chemical Society Reviews. 2021. V. 50. №. 7. P. 4564-4605
[2] Ishchenko E. V., Andrushkevich T. V., Popova G. Y., Chesalov Y. A., Plyasova L. M., Ishchenko A. V., Dovlitova L. S. //Catalysis in Industry. 2010. V.2. №. 4. P. 291-298.
[3] Ishchenko E. V., Gulyaev R. V., Kardash T. Y., Ishchenko A. V., Gerasimov E. Y., Sobolev V. I., Bondareva V. M. //Applied Catalysis A: General. 2017. V. 534. P. 58-69.
[4] Бондарева В. М., Ищенко Е. В., Шадрина Л. А., Соболев В. И. //Катализ в промышленности. 2015. №. 6. С. 36-38.

СД-4-18

Разработка наночастиц вида оболочка-ядро на основе гетероструктур TiO_2@$CsPbBr_3$ для селективного и стабильного фотоэлектрокатализа в водных растворах

Дмитриева А.П.[1], Юань Юань[2], Тальянов П.М.[2], Зеленков Л.Е.[1,2], Хубежов С.А.[2], Макаров С.В.[1,2], Кривошапкина Е.Ф.[1]

1 – Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия,

2 – Харбинский инженерный университет, Циндао, Китай

dmitrieva@scamt-itmo.ru

Глобальная индустриализация является одним из ключевых факторов современного прогресса, однако она неизбежно приводит к серьезным экологическим вызовам, связанным с загрязнением воздуха, воды и почвы. В связи с этим, разработка новых материалов для устройств и систем, способных эффективно снижать и предотвращать токсичные выбросы в окружающую среду, является актуальной задачей. В качестве перспективного решения могут выступать фотокатализаторы, которые используют возобновляемую и экологически чистую солнечную энергию. В последние годы особый интерес вызывают галогенидные перовскиты (ГП), такие как $CsPbBr_3$, благодаря своим уникальным оптическим свойствам, в том числе способности эффективно преобразовывать солнечную энергию в электрическую и химическую.

Низкая стабильность ГП и зависимость от условий окружающей среды, является главным сдерживающим фактором для их широкого применения в качестве материалов для высокоэффективных и долговечных устройств. Существуют методы и подходы, направленные на стабилизацию ГП, включая пассивацию, лигандную защиту, инкапсуляцию в полимерные матрицы, что успешно применяется в разработке оптоэлектронных устройств на их основе. Однако, для каталитических приложений такие методы не подходят, так как подобные защитные оболочки изолируют ГП от внешней среды, лишая его химической активности.

В нашей работе мы разработали композитный материал на основе структуры оболочка-ядро, где в качестве оболочки используется — TiO_2, а ядра – $CsPbBr_3$. Архитектура разработанного нами композита позволяет сохранить фотокаталитические свойства перовскита и одновременно повысить его химическую стабильность, поскольку диоксид титана известен не только каталитической активностью, но и своей стабильностью. Поскольку ширина запрещенной зоны (ШЗЗ) TiO_2 находится в диапазоне 3.0 – 3.8 эВ, его эффективность как фотокатализатора преимущественно ограничивается ультрафиолетовой (УФ) областью, которая составляет менее 5% от всего спектра солнечного излучения. Особенность строения зонной структуры ГП $CsPbBr_3$ (ШЗЗ ~ 2.4 эВ) позволяет эффективно поглощать свет не только в УФ но и в области видимого спектра, что влияет на общую эффективность фотокаталитической системы. Кроме того, формирование интерфейса TiO_2@$CsPbBr_3$ на границе раздела между 2 полупроводниками с отличными зонными структурами позволяет реализовать так называемый S – схему гетероперехода, что способствует более эффективному разделению зарядов, снижая время их рекомбинации, что критически важно в гетерогенном катализе. В результате поглощения света композитом TiO_2@$CsPbBr_3$ происходит генерация свободных носителей, таким образом, что электроны

в зоне проводимости TiO_2 рекомбинируют с дырками в валентной зоне $CsPbBr_3$, при этом высокоэнергетические электроны в зоне проводимости ГП и дырки в зоне проводимости диоксида титана остаются разделенными, что позволяет участвовать им в окислительно-восстановительных реакциях.

Для синтеза композита TiO_2@$CsPbBr_3$ мы использовали ГП, получнный методом горячего инжектирования. На первом этапе осуществлялся синтез квантовых точек (КТ) $CsPbBr_3$, далее путем гидролиза вокруг КТ формировались оболочки из аморфного TiO_2. В результате были получены наночастицы размера 10-50 нм со структурой вида оболочка-ядро. Полученные материалы были охарактеризованы высокоточными и взаимодополняющими методами, оптической и электронной микроскопии, а также рентгеновской дифракцией (рис. 1).

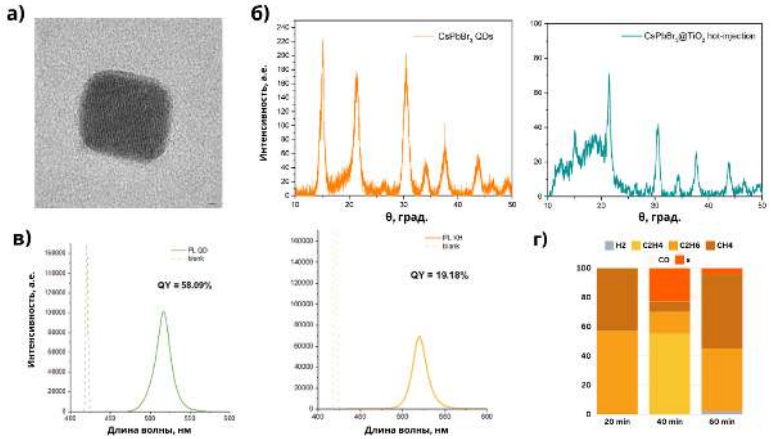


Рисунок 1 - Результаты исследования: а) снимки просвечивающей электронной микроскопии; б) результаты рентгеновской дифракционной спектроскопии; в) результаты квантового выхода $CsPbBr_3$ и TiO_2@$CsPbBr_3$; г) распределение продуктов фотоэлектрохимической конверсии CO_2

В ходе каталитического эксперимента по разложению метиленового синего, разработанный композит TiO_2@$CsPbBr_3$ продемонстрировал более высокую фотокаталитическую активность, чем коммерческий фотокатализатор «Degussa P25». Испытания фотоэлектрохимической конверсии CO_2 показали высокий выход ценных продуктов, таких как ацетилен (55,2 мол.%), этилен (15 мол.%), метан (7,2 мол.%) и C3-C4 продукты (22,6 мол.%).

Таким образом, наше исследование позволяет заключить, что разработанные композитные наноструктуры вида оболочка-ядро TiO_2@$CsPbBr_3$ открывают широкие возможности для применения ГП в фотокатализе, включая производство "зеленого" топлива, путем конверсии CO_2 в ценные углеводородные продукты. Кроме того, предложенный метод может способствовать развитию экологически чистой ресурсосберегающей энергетики - утилизации солнечной энергии для очистки воды и воздуха.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке государственного задания № FSER-2022-0002 в рамках национального проекта “Наука и университеты”.

СД-4-19

Генезис частиц никеля и образование углерода в реакции углекислотного риформинга этанола: влияние состава Al-Zr-Ce-оксидного носителя

Жукова А.И.[1], Фионов Ю.А.[1], Хлусова К.С.[1], Чуклина С.Г.[1], Фионов А.В.[2]
1 – Российский университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы, Москва, Россия
2 – МГУ им. Ломоносова, Москва, Россия
pylinina@list.ru

Концентрация углекислого газа в атмосфере прогрессивно увеличивается на протяжении десятилетий, что делает крайне важным разработку эффективных методов утилизации CO_2. Достаточное количество CO_2 может быть преобразовано с помощью процессов конверсии углекислого газа. Помимо давно исследуемого сухого риформинга метана, другой перспективной альтернативой для преобразования CO_2 являются процессы сухого риформинга биоспиртов, которые происходят при более низких температурах. Кроме того, эти процессы соответствуют принципам устойчивого развития благодаря возможности использования продуктов ферментации сырой биомассы с одновременной конверсией CO_2. Процесс углекислотного риформинга этанола (УКЭ) считается одним из экологически чистых методов снижения выбросов парниковых газов при одновременном увеличении производства синтез-газа с добавленной стоимостью [1]. Ранее установлено, что никелевые катализаторы с алюмо-иттербий стабилизированным сложнооксидным носителем проявляли высокую активность и стабильность в реакции УКЭ [2].

В настоящей работе было подробно исследовано влияние состава оксидного носителя на основе алюмо-церий стабилизированного диоксида циркония для создания активного и стабильного катализатора Ni/xAl_2O_3-(100-x)$(Zr+Ce)O_2$ с x=5, 20, 50, 75 mol.% Al_2O_3 в процессе углекислотного риформинга этанола. Образцы обозначены как Ni/xACZ. Генезис наночастиц Ni^0 и образование углерода в зависимости от состава носителя в условиях реакции при 650^0C и соотношении CO_2:EtOH=1,8:1 и детальный анализ активности катализатора был проведен с использованием UV-Vis спектроскопии поглощения и спектроскопии комбинационного рассеяния, с помощью методов рентгенофазового анализа (РФА), ферромагнитного резонанса (ФМР), просвечивающей электронной микроскопии (HRTEM), H_2-ТПВ. Соотношение CO_2:EtOH=1,8:1 устанавливалось с целью уменьшения накопления углерода и повышения стабильности катализатора во время реакции УКЭ. Стратегия стабилизации частиц Ni^o включала регулирование соотношения Al/Zr в составе носителя для точной настройки межфазных взаимодействий Ni^o с носителем.

Увеличение соотношения Al/Zr (от 5 мол.% до 75 мол.% оксида алюминия) привело к уменьшению размера наночастиц Ni и увеличению межфазного взаимодействия за счет наличия шпинельных структур в пре-катализаторах (прокаленных

невосстановленных образцах). Установлено, что структурные свойства обеспечивают наибольшую активность и стабильность образцов с высоким содержанием Al (x=50, 75 мол.%) в сухом риформинге этанола, благодаря повышенной способности предотвращать осаждение кокса на наночастице никеля. Среди них катализатор $Ni/50Al_2O_3$-$50(0,88ZrO_2$-$0,12CeO_2)$ продемонстрировал превосходную каталитическую активность в процессе УКЭ при 650°C, достигнув оптимального соотношения синтез-газа H_2:CO=1:1. Благодаря эффективной адсорбции/активации CO_2 и сильному взаимодействию металла с носителем, катализатор Ni/50ACZ демонстрирует образование H_2 (42 %) и CO (42 %) (соотношение CO:H_2=1) при 650°C, стабильность, препятствующую спеканию и отравлению углеродом. В условиях риформинга при 650°C Ni/50ACZ сохраняет исключительную конверсию C_2H_5OH и CO_2, которая составила 100 и 63%, соответственно. Примечательно, что Ni/50ACZ сохранял стабильность без деактивации и образования нежелательных побочных продуктов, таких как этилен, этан и ацетальдегид, в течение длительного времени. Напротив, более низкая активность и стабильность у образцов с высоким содержанием Zr (x = 5, 20 мол. %) обусловлена большим размером частиц никеля и активным карбонизированием наночастиц Ni графитированным углеродом. Показано, что наличие циркониевой фазы приводит к образованию крупных частиц никеля (до 300 нм), а увеличение содержания Al_2O_3 с 5 до 75 мол.% способствует уменьшению размера частиц никеля с сотен нанометров до ~10 нм, соответственно. Эти характеристики подчеркивают его потенциал для эффективного и чистого производства синтез-газа в промышленных условиях.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 23-29-00369.

Литература:

[1] Bac S, Keskin S, Avci AK. // SustainEnergy Fuels 2020; 4; 1029–1047.
[2] Zhukova A., Fionov Yu., Chuklina S., Mikhalenko I., Fionov A., Isaikina O., Zhukov D., de Lima A.// Energy Fuels 2024, 38, 1, 482–498.

СД-4-20

Электрокаталитические свойства сплавов Ni-Re-P, полученных методами электрохимического и химико-каталитического осаждения

Крутских В.М.[1], Жуликов В.В.[1], Горюнов Г.Е.[2]
1 – Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия
2 – Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
vladimirzh91@gmail.com

Покрытия на основе сплавов никеля с тугоплавкими металлами такими как молибден, вольфрам, рений используются в качестве конструкционных материалов для изготовления камер сгорания реактивных и ракетных двигателей, а также катализаторов в нефтехимической промышленности [1]. Подобные покрытия наносят в основном технически сложными и энергозатратными конденсационными методами CVD и PVD. Поэтому электрохимическое и химико-каталитическое осаждение сплавов никеля с рением из растворов является перспективной альтернативой CVD и PVD методам. Сплавы Ni-Re представляются перспективным электродным материалом для электрохимического производства особо чистого водорода [2]. Как никель, так и рений обладают низким перенапряжением реакции выделения водорода (РВВ), следовательно, их сплавы могут катализировать некоторые процессы катодного восстановления, в частности могут служить заменой катализаторов на основе платины.

В представленной работе изучены процессы химико-каталитического и электрохимического осаждения сплавов Ni-Re, структура и состав полученных покрытий, а также их электрокаталитические свойства по отношению к реакции электрохимического выделения водорода.

Установлено, что электролитические сплавы Ni-Re, полученные из цитратных электролитов представляют из себя рентгеноаморфные твердые растворы на основе рения, содержащие от 10 до 40 ат.% никеля. Изученные сплавы обладают высокой каталитической активностью по отношению к РВВ, превосходящей никель и рений и сопоставимой с платиновыми металлами. На основании экспериментальных данных установлен механизм протекания реакции выделения водорода на полученных сплавах, определены скорости протекания элементарных стадий процесса. Установлено, что высокая каталитическая активность полученных покрытий обусловлена содержанием в них оксида ReO_2, образующегося вследствие неполного восстановления перренат-ионов. Установлена высокая стабильность каталитических свойств электролитических сплавов Ni-Re во времени. Показана возможность повышения коррозионной устойчивости сплавов Ni-Re путем дополнительного легирования их фосфором (до 1,5-3 ат. %)

Проведены исследования состава, морфологии, каталитической активности по отношению к РВВ сплавов Ni-Re-P, полученных химико-каталитическим

восстановлением ионов металлов из цитратных и пирофосфатных электролитов с использованием гипофосфита натрия в качестве восстановителя. Получены сплавы с содержанием рения от 20 до 70 ат.%. Обнаружено, что наилучшими каталитическими свойствами обладают сплавы с содержанием рения 35-40 ат. %. Установлен аномальный тафелевский наклон поляризационных кривых реакции выделения водорода в кислой среде (80 – 90 мВ на декаду). В щелочной среде тафелевский угол наклона составляет 120 – 140 мВ на декаду. Это позволяет предположить протекание реакции выделения водорода на исследуемых сплавах как в кислой, так и в щелочной средах по механизму Фольмера-Гейровского. Каталитическая активность сплавов Ni-Re, содержащих 30 –40 ат. % рения, в РВВ в щелочных растворах мала, поэтому электрохимическое выделение водорода на Ni–Re–P-покрытиях перспективно для катализа реакции выделения водорода в первую очередь в кислых растворах.

Установлено, что сплавы Ni-Re, осажденные из пирофосфатных электролитов обладают высокой каталитической активностью по отношению к РВВ, но их каталитические свойства нестабильны во времени. Для осаждения покрытий со стабильной электроктаталитической активностью предпочтительно использование цитратных растворов. Отличие в свойствах покрытий обусловлено механизмом формирования сплавов из растворов с разными лигандами – при осаждении из пирофосфатных электролитов формируются рентгеноаморфные осадки, из цитратных – нанокристаллические с размерами кристаллитов от 5 до 25 нм. Установлено, что наилучшими каталитическими свойствами обладают сплавы с выраженной рентгеноаморфной структурой. Наблюдается корреляция между структурой сплавов и их коррозионными свойствами.

Литература:

[1] Duhin A., Inberg A., Eliaz N., Gileadi E. Electroless plating of rhenium- based alloys with nickel, cobalt and iron // Electrochimica Acta. - 2015. - Vol. 174. - P. 660.

[2] Petrii O.A., Tsirlina G.A. Electrocatalytic Activity Prediction for Hydrogen Electrode Reaction: Intuition, Art, Science // Electrochim. Acta. - 1994. - Vol. 39. - P. 1739.

СД-4-21

Динамическое хемосорбционное усиление каталитических процессов: разработка технологии разложения сероводорода на элементы

Загоруйко А.[1], Микенин П.[1], Голяшова К.[1], Кондрашов Д.[2], Попов М.[2], Чудакова М.[2], Клейменов А.[2]

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

2 – «Газпромнефть», Санкт-Петербург, Россия

zagor@catalysis.ru

Разложение сероводорода на элементы по реакции

$$H_2S \Leftrightarrow H_2 + S - Q_1 \qquad (1)$$

является перспективным вариантом получения водорода для экологически чистой энергетики и иных применений с одновременным решением проблемы утилизации высокотоксичного H_2S. Однако, эта реакция имеет существенные равновесные ограничения, которые требуют для ее реализации в стационарном процессе применения сверхвысоких температур (более 1000°C).

Новые динамические подходы, основанные на целенаправленном создании нестационарных условий в слоях катализатора, позволяют создавать принципиально новые технологии, отличающиеся высокой эффективностью, пониженной энергоемкостью, новыми возможностями по управлению тепловыми режимами осуществления каталитических реакций, а также обхода стационарных термодинамических ограничений [1,2].

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

$$FeS + H_2S \Rightarrow FeS_2 + H_2 + 48\ кДж/моль \qquad (2)$$

$$FeS_2 \Rightarrow FeS + 1/n\ S_n - 137\ кДж/моль \qquad (3)$$

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

Для снижения энергоемкости такой технологии был предложен вариант процесса, в котором регенерация хемосорбента производится с использованием кислородсодержащего регенерирующего газа. При этом в слое протекает высоко-

экзотермичная реакция окисления сульфида железа кислородом, за счет чего в слое формируется суперадиабатическая тепловая волна. Максимальная температура в такой волне может достигать 600-700°C, что достаточно для эффективного разложения FeS_2 по реакции (3).

Суммарное превращение в процессе описывается схемой:

$$H_2S + (1\text{-}m)/2\ O_2 \Rightarrow 1/n\ S_n + m\ H_2 + (1\text{-}m)\ H_2O \qquad (4)$$

Общий тепловой эффект процесса по уравнению (7) зависит от величины m. Суммарный нулевой тепловой эффект достигается при $m \approx 0.85$, то есть энергонейтральность процесса обеспечивается при выходе водорода на превращённый сероводород 85%.

Было показано, что окислительная регенерация полностью восстанавливает исходные свойства катализатора-хемосорбента. Процесс эффективно функционирует не только на чистых H_2S-содержащих газах, но и может применяться на кислых газах более сложного состава, в том числе в присутствии легких парафинов, углекислого газа и паров воды. Эффективность получения водорода возрастает с ростом исходной концентрации H_2S и ростом рабочего давления.

Предложенный процесс отличается низкой энергоемкостью, он не нуждается в постоянном использовании внешних энергоресурсов. Углеродный след этого процесса минимален среди всех прочих известных технологий производства водорода.

Литература:

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

СД-4-22

Улучшенная деградационная устойчивость SiO_2-модифицированных электрокатализаторов для топливного элемента с протонообменной мембраной

Засыпкина А.А.[1], Гринева Д.Е.[1,2], Меншарапов Р.М.[1], Спасов Д.Д.[1,3], Иванова Н.А.[1,4]
1 – НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия
2 – РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
3 – Национальный исследовательский университет «МЭИ», Москва, Россия
4 – Национальный исследовательский университет «МФТИ», Москва, Россия
adelinazasypkina@yandex.ru

Платиновые электрокатализаторы, входящие состав топливных элементов с протонообменной мембраной (ПОМТЭ), необходимы для обеспечения протекания токообразующих реакций, особенно реакции восстановления кислорода (РВК). Однако в процессе эксплуатации происходит их постепенная электрохимическая деградация, первичным механизмом которой является коррозия углеродного носителя, приводящая в последствие к потере активной поверхности частиц Pt катализатора [1] из-за процессов растворения, отделения, агломерации и Оствальдовского созревания.

Для решения проблемы деградационной устойчивости катализаторов применяют различные методы модификации как носителя, так и готового катализатора. Модификацию проводят с использованием разнообразных оксидных соединений, обладающих гидрофильными и антикоррозионными свойствами. Среди них диоксид кремния, адсорбированный на углеродный носитель, действует как ингибитор коррозии, блокируя углерод при прямом контакте с кислородом. Кроме того, кремниевое покрытие смягчает прямой контакт между Pt и углеродом носителя, что может замедлить коррозию углерода за счет перекрытия перетока кислорода с платины на углерод [2, 3].

В данной работе были получены SiO_2-модифицированные Pt-электрокатализаторы для катода ПОМТЭ с использованием прекурсора тетраэтоксисилана (ТЭС). Изначально на носитель марки Vulkan XC-72 осаждали частицы SiO_2, полученные золь-гель методом, затем на основе модифицированного носителя готовили платиновые катализаторы с 20 мас. % Pt и 3 и 9 мас. % диоксида кремния. Синтез проводили в одном реакционном объеме. В качестве образца сравнения использовали коммерческий катализатор Pt^{20}/C (ООО «Прометей РД», Россия). Исследованы структура и морфология электрокатализаторов при помощи методов просвечивающей/сканирующей электронной микроскопии и низкотемпературной сорбции азота, термостабильность методом термогравиметрического анализа, а также основные электрохимические характеристики.

Электрохимические исследования, в том числе и ускоренное стресс-тестирование (УСТ) были проведены с использованием стеклянной трехэлектродной ячейки в 0,5 М

растворе H_2SO_4. УСТ проводили путем постоянного циклирования потенциалов в диапазоне от 0,8 до 1,4 В в течение 3000 циклов, при этом регистрировали промежуточные циклические вольтамперограммы (ЦВА) каждые 300 циклов и расчитывали электрохимически активную поверхность (ЭАП) для определения степени деградации платиновых частиц. Результаты УСТ представлены на рисунках 1(а) и 1(б).

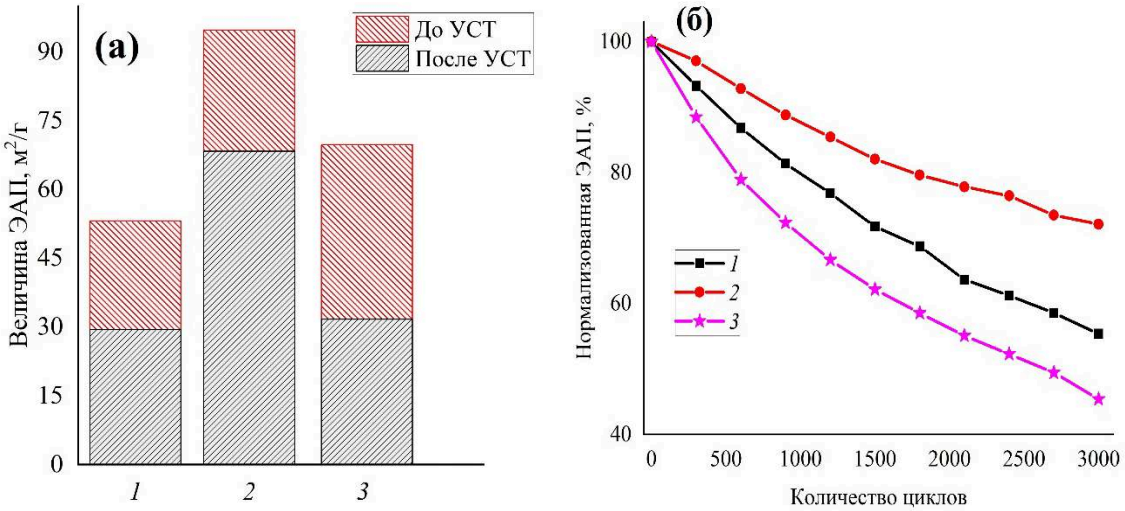


Рис. 1. а - График изменения ЭАП электрокатализаторов на основе модифицированных углеродных носителей и коммерческого образца до и после УСТ; б – График зависимости деградационных потерь электрокатализаторов на основе модифицированных носителей $Pt^{20}/^{T}SiO3/C$ (1), $Pt^{20}/^{T}SiO^{9}/C$ (2) и Pt^{20}/C (3)

Было выявлено, что внедрение в структуру углеродных носителей частиц диоксида кремния приводит к повышению электрохимически активной поверхности электрокатализаторов вплоть до 95 $м^2/г$ прямо пропорционально массовой доле SiO_2, что свидетельствует о более дисперсном распределении платиновых наночастиц по поверхности носителя. Также для всех модифицированных электрокатализаторов происходит увеличение деградационной устойчивости относительно коммерческого образца в среднем на 10-25 %, что может быть обусловлено созданием диэлектрического барьера между наночастицами платины и углеродным носителем, благодаря чему заряд с платины не перетекает на углерод и не катализирует коррозионные процессы в нем.

Благодарности: Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ «Курчатовский институт».

Литература:

[1] Zasypkina A.A. et al. Recent Advances in the Development of Nanocarbon-Based Electrocatalytic/Electrode Materials for Proton Exchange Membrane Fuel Cells: A Review // Catalysts. 2024. Vol. 14, № 5. P. 303.

[2] Islam J. et al. Enhanced durability of Pt/C catalyst by coating carbon black with silica for oxygen reduction reaction // Int. J. Hydrog. Energy. 2021. Vol. 46, № 1. P. 1133–1143.

[3] Spasov D.D. et al. Nanostructured $Pt_{20}/SiO_2^{x}/C$ Electrocatalysts for Water-Balance Stabilization in a Proton Exchange Membrane Fuel Cell // Nanobiotechnology Rep. 2022. Vol. 17, № 3. P. 320–327.

СД-4-23

Дегидрирование пропана на нанесенных Pt-Ga_2O_3 катализаторах на основе высокопористого оксида кремния MCM-41

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

Процесс каталитического неокислительного дегидрирования пропана (ДГ) с целью получения пропилена является востребованным в химической промышленности в связи с растущим спросом на пропилен. Основными коммерческими катализаторами для дегидрирования C_3-C_5 алканов являются алюмохромовые (CrO_x/Al_2O_3) и платина-оловянные (Pt-SnO_x/Al_2O_3) катализаторы. Однако алюмохромовые катализаторы содержат токсичные соединения Cr(VI), в то время как платина-содержащие катализаторы являются дорогостоящими [1].

Металл-оксидная комбинация Pt-Ga_2O_3 представляет собой перспективную каталитическую систему, поскольку оба компонента проявляют активность в процессе дегидрирования пропана. Также добавление галлия увеличивает дисперсность платиновых частиц и стабилизирует работу каталитической системы. Однако применение распространенного оксида алюминия в качестве носителя имеет недостаток в виде высокой кислотности поверхности, что снижает селективность по отношению к целевым продуктам. Катализаторы, синтезированные с использованием оксиднокремниевых мезопористых материалов, обладают низкой кислотностью поверхности, в отличие от оксида алюминия и увеличивает селективность в процессе дегидрирования углеводородов [2]. Также одной из ключевых задач при работе с нанесенными частицами платины является предотвращение их агрегации при высоких температурах во время каталитической реакции.

В данном исследовании был выполнен синтез и исследования Pt-Ga катализаторов на основе высокопористого носителя MCM-41 для дегидрирования пропана. Синтез MCM-41 проводили из жидкого стекла (силикат натрия с отношением SiO_2/Na_2O=2,94, «Промстеклоцентр») в щелочной среде с использованием цетилтриметиламмония бромид (ЦТАБ) в качестве темплата. Катализаторы Pt-Ga/SiO_2 (9 мас.% Ga_2O_3, 1 мас.% Pt) приготовлены методом последовательной пропитки с использованием водных растворов нитрата галлия и H_2PtCl_6. Катализаторы прокаливали при 500 °C.

Значения величины удельной поверхности ($S_{БЭТ}$) для исходного носителя MCM-41 составляет 1080 $м^2/г$. Последовательное нанесение активных компонентов ведет закономерному к снижению удельной поверхности (842-512 $м^2/г$), объёма и диаметра пор, вследствие распределения вводимых компонентов в порах носителя.

Из данных РФА для Pt-Ga катализаторов, следует, что образцы характеризуются наличием фаз аморфного диоксида кремния и β-Ga_2O_3. Все Pt-содержащие образцы характеризуются наличием металлических частиц платины, также наблюдается

уширение рефлексов платины у основания, что может указывать на формирование мелких частиц платины размером менее 3 нм, локализованных в порах MCM-41.

Согласно результатам метода ТПВ-H_2, для катализаторов на основе MCM-41 присутствие платины увеличивает восстанавливаемость оксида галлия и приводит к сдвигу температуры восстановления оксида галлия в область меньших температур (550-640 ℃), что указывает на наличие взаимодействия между Pt- и Ga-содержащими фазами и может приводить к образованию сплавных Pt-Ga частиц в восстановительных условиях катализа.

Катализатор Pt/MCM-41 характеризуется высоким значением конверсии пропана (более 30 %, рисунок 1), что можно объяснить высоким значением удельной поверхности катализатора и наличием мелких частиц платины. Использование реакционной смеси, содержащей водород, ведет к увеличению активности катализаторов, содержащих только Pt и понижению активности Pt-Ga систем.

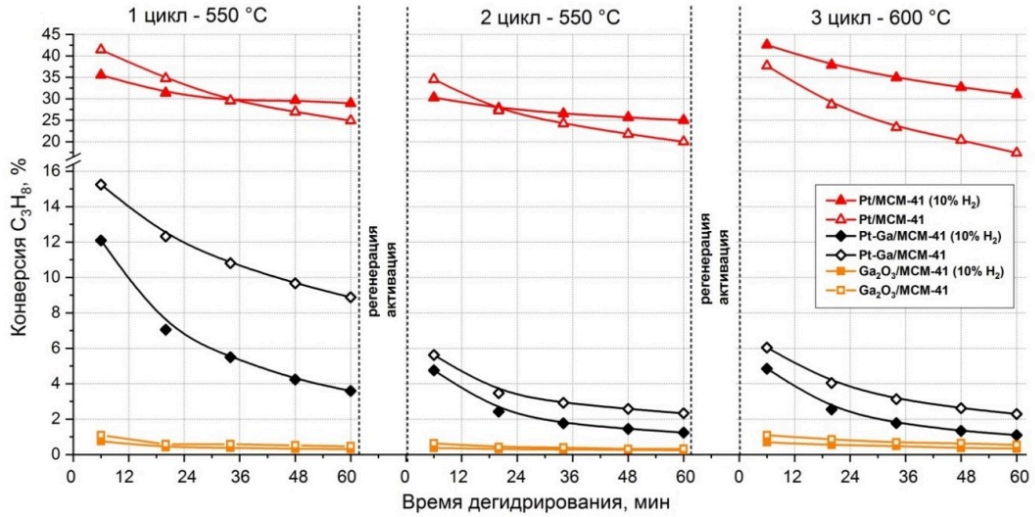


Рис. 1. Зависимости конверсии пропана полученных катализаторов на основе MCM-41 от времени реакции дегидрирования при 550 и 600 °C в течение трех циклов реакция-регенерация

В результате проведенных исследований разработанный подход продемонстрировал возможность получения носителей на основе MCM-41, характеризующихся упорядоченной мезопористой структурой. Эти материалы перспективны в качестве носителей для катализаторов (в том числе процессов дегидрирования легких парафинов) благодаря открытой пористой структуре и большой удельной поверхности.

Благодарности: Работы выполнены при финансовой поддержке государственного задания Минобрнауки РФ (проект FSWM-2020-0037).

Литература:

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

СД-4-24

Получение базовых полиальфаолефиновых масел путем олигомеризации фракции C_5-C_{10}, синтезированной по методу Фишера-Тропша

Зубков И.Н., Савостьянов А.П., Яковенко Р.Е.
Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, Новочеркасск, Россия
71650021.qwe@mail.ru

Полиальфаолефиновые (ПАО) масла – это синтетические масла, которые получают путем полимеризации α-олефинов, как правило децена-1. В настоящее время ведутся исследования по поиску новых мономеров для получения ПАО масел [1]. Это позволит расширить области применения получаемых масел, снизить нагрузку на окружающую среду и обеспечить конкурентоспособность компаний. Синтез Фишера-Тропша рассматривается как альтернативный способ получения различного сырья и продуктов, в том числе олефинов, из углеродсодержащего сырья [2]. Получаемая фракция углеводородов C_5-C_{10} в зависимости от условий процесса может содержать 40-50 масс. % ненасыщенных углеводородов в своем составе [3]. В связи с этим, как научный, так и практический интерес, представляет возможность использования данной фракции для получения базовых ПАО масел. Применение катализаторов радикальной полимеризации, например, азобисизобутиронитрила (АБДН) позволит получить олигомеры с более низкими плотностью и температурой застывания. Таким образом, цель работы – исследование процесса олигомеризации фракции углеводородов C_5-C_{10}, синтезированной по методу Фишера-Тропша, для получения базовых ПАО масел с использованием в качестве инициатора азобисизобутиронитрила (АБДН).

В работе использованы две фракции углеводородов C_5-C_{10} с общим содержанием олефинов в каждой (преобладающее количество из которых составляют алкены с разветвленной изомерной цепью) 76,0 (G-01) и 79,3 масс. % (G-02), синтезированные на бифункциональном катализаторе. Олигомеризацию образцов G-01 и G-02 проводили в автоклаве при частоте оборотов 550 об/мин, температуре 200 °С в течение 12 ч. Массовое содержание инициатора в расчете на алкены составляло 0,5 %.

Установлено, что при выбранных значениях технологических параметров выход целевых продуктов составил 23,4 и 24,5 % для образцов G-01 и G-02 соответственно. В составе продуктов олигомеризации присутствуют разветвленные углеводороды C_{19+}, содержание которых составляет ~ 70 масс. %. Отношение изомерных соединений к нормальным углеводородам для продуктов олигомеризации образцов G-01M и G-02M составляет 1,2 и 2,7 соответственно, что вероятно, обусловлено различием в составе исходного сырья.

В работе проведено сравнение свойств (кинематическая вязкость, температура застывания, плотность) полиальфаолефиновых масел, полученных из фракции

синтетических углеводородов, со свойствами масел ПАО-2, производимыми на территории РФ ООО «Татнефть-НКНХ-Ойл» и TAIF lubricants. Установлено, что образец G-02M имеет кинематическую вязкость при температуре 100 °C равную 1,6 сСт и температуру застывания минус 50°C, что близко к значениям кинематической вязкости (1,7 сСт) и температуры застывания (минус 60°C) коммерческих ПАО-2, производимых из α-олефинов, получаемых, как правило, олигомеризацией этилена.

Таким образом, показана принципиальная возможность олигомеризации бензиновой фракции углеводородов, содержащей значительные количества интернальных и терминальных алкенов, для получения базовых масел с использованием азобисизобутиронитрила в качестве радикального инициатора олигомеризации.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 23-73-10108.

Литература:

[1] Nifant’ev I.E., Vinogradov A.A., Vinogradov A.A., Sedov I.V., Dorokhov V.G., Lyadov A.S., Ivchenko P.V. // Applied Catalysis A: General. 2018. V.549. P. 50-50.
[2] Pan X., Jiao F., Miao D., Bao X. // Chemical Reviews. 2021. V.121. P. 6588-6609.
[3] Нарочный Г.Б., Зубков И.Н., Савостьянов А.П., Аллагузин И.Х., Лавренов С.А., Яковенко Р.Е. // Катализ в промышленности. 2024. Т.24. С. 34-43.

СД-4-25

Катализатор 1%Pt/CeO_2-ZrO_2: новый подход к селективному гидрированию оксимов в обычных условиях

Иванова И.И.[1,2], Редина Е.А.[1]

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

2 – Высший химический колледж Российской академии наук, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

inigiv022@gmail.com

Оксимы – это широко используемые полупродукты органического синтеза. Исключительная простота получения обусловливает их востребованность как в лабораторной, так и производственной практике. Например, реакция восстановления оксимов – это распространенный способ получения первичных аминов, встречающийся в большинстве схем синтеза лекарственных препаратов.

Наиболее энергоэффективной и атом-экономичной технологией восстановления оксимов до аминов может стать гидрирование с участием гетерогенных катализаторов. Вместе с тем разработанные к настоящему времени методы отличаются низкой селективностью и требуют проведения реакции при высоких температуре и давлении, что часто способствует нежелательной реакции деоксимирования [1].

Решением проблемы может стать катализатор, способный обеспечить восстановление оксимов при комнатной температуре и атмосферном давлении. Ранее нашей научной группой было обнаружено, что каталитическая система 1%Pt/CeO_2-ZrO_2 обладает неожиданно высокой активностью в реакциях восстановления азот- и кислородсодержащих соединений водородом в обычных условиях, в частности, карбонильных и нитросоединений [2-3].

Для исследования активности 1%Pt/CeO_2-ZrO_2 в реакциях гидрирования оксимов были использованы образцы катализатора, приготовленного методом осаждения Pt-содержащих наночастиц из раствора на оксидный носитель CeO_2-ZrO_2, предварительно полученный путем термического разложения смеси солей металлов и мочевины. Используемый носитель представляет собой твердый раствор состава $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ с удельной площадью поверхности 69 $м^2$/г. Восстановленный катализатор был далее испытан в реакциях жидкофазного гидрирования четырнадцати различных оксимов, включая ароматические и алифатические альдоксимы и кетоксимы (рис. 1.)

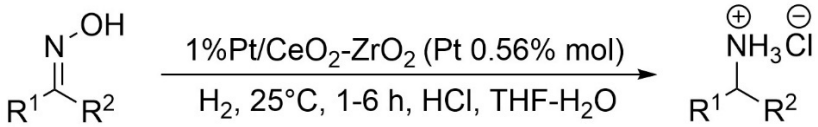


Рис. 1. Схема реакции жидкофазного гидрирования оксимов на катализаторе 1%Pt/CeO_2-ZrO_2 при комнатной температуре и атмосферном давлении

В результате экспериментов было установлено, что с помощью катализатора 1%Pt/CeO_2-ZrO_2 возможно осуществить полное восстановление оксимов в обычных

условиях с высокой степенью конверсии (98–99%) всего за несколько часов. Кроме того, гидрирование с участием 1%Pt/CeO_2-ZrO_2 характеризуется столь же высокой селективностью по первичным аминам, о чем свидетельствуют данные спектроскопии ядерного магнитного резонанса.

В ходе дальнейшего исследования было также обнаружено, что с помощью катализатора 1%Pt/CeO_2-ZrO_2 возможно осуществить в том числе и неполное восстановление оксимов, не нарушающее целостности N-O связи. Двукратное сокращение времени реакции гидрирования оксима циклогексанона привело к образованию N-циклогексилгидроксиламина в качестве единственного продукта реакции с высоким выходом (98%).

Таким образом, разработанный подход обладает заметной эффективностью в реакциях восстановления оксимов. Подобранные условия проведения реакции способны обеспечить высокую селективность не только по первичным аминам, но и гораздо менее синтетически доступным гидроксиламинам, при этом в обоих случаях продукт может быть получен с высоким выходом.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 24-73-10149.

Литература:

[1] Redina E.A., Ivanova I.I., Arkhipova N.Y., Kustov L.M. Heterogeneous Catalysis as an Efficient Tool for Selective Hydrogenation of Oximes to Amines and Hydroxylamines // Catalysts. 2022. V. 12. P. 1614

[2] Redina E.A., Vikanova K.V., Kapustin G.I., Mishin I.V., Tkachenko O.P., Kustov L.M. Selective Room-Temperature Hydrogenation of Carbonyl Compounds Under Atmospheric Pressure over Platinum Nanoparticles Supported on Ceria-Zirconia Mixed Oxide // Eur. J. Org. Chem. 2019. P. 4159-4170.

[3] Redina E.A., Krylov I.B., Novikov R.A., Kapustin G.I., Tkachenko O.P., Vikanova K.V., Ivanova I.I., Dmitrenok A.S., Kustov L.M. High-performance Pt/CeO_2-ZrO_2 catalysts for selective hydrogenation of α,β-unsaturated aldehydes to unsaturated alcohols under mild reaction conditions: “Giant” hydrogen spillover behind the activity enhancement // J. catal. 2024. V. 429. P. 115231.

СД-4-26

Каталитические системы в процессе превращения метанола в низшие олефины

Касумзаде Э.А.
Институт нефтехимических процессов имени акад. Ю.Г.Мамедалиева
Министерство науки и образования Азербайджанской Республики,
Баку, Азербайджан
elmira1123@rambler.ru

Известно, что цеолиты семейство ZSM-высоко эффективные катализаторы в процессе получения низших олефинов из метанола.

Исследована взаимосвязь кислотных свойств цеолита с его активностью в процессе получения низших олефинов из метанола.

С применением метода ИК-спектроскопии адсорбированных молекул изучены кислотные свойства НСВК-цеолитов с модулями 34-174, а также их модификации, с Cr.

Полученные данные сопоставлены с каталитической активностью этих катализаторов в процессе дегидратации метанола в непредельные углеводороды C_2-C_4.

На рис. 1. представлены кривые зависимости концентрации пиридина, адсорбированного на центрах типа Льюиса (L) и Бренстеда (B) от температуры.

Как видно из рис. 1 концентрация B-центров с увеличением модуля (=34-Св-200 мк моль/г; 91-Св 150 мк моль/г; = 174-Св 45 мк моль/г) уменьшается.

Количество пиридина, адсорбированного на B-центрах всех исследуемых катализаторах, мало изменяется с увеличением температуры десорбции до 400°C. Следовательно, можно предположить, что в данных катализаторах обнаружены сильные кислотные центры типа-B. Следует также отметить, что доля сильных B-центров, удерживающих адсорбированный пиридин при температуре 500° в НСВК цеолитах с модулем 174, составляет 50%, в то время как для 34 и 91-30%.

Концентрация L-центров уменьшается с увеличением модуля цеолита (при температуре десорбции 200°C) и составляет для моль/г; =174-CL-30 мк моль/г. 34-C1-105 мк

С повышением температуры десорбции в интервале 200-400°C количества пиридина, адсорбированного на этих центрах, резко падает, а в интервале температур 400-500°C практически не изменяется. К резкому увеличения концентрации L-центров приводит введение в НСВК-цеолиты хрома (-1,5%) по известной методике. В этом случае при температуре -200°C CL-290 мк моль/г. Введение хрома в состав НСВК- цеолита приводит одновременно и к уменьшению концентрации B-центров Св-95 мк моль/г. Следует отметить, что суммарная кислотность при этом практически не меняется.

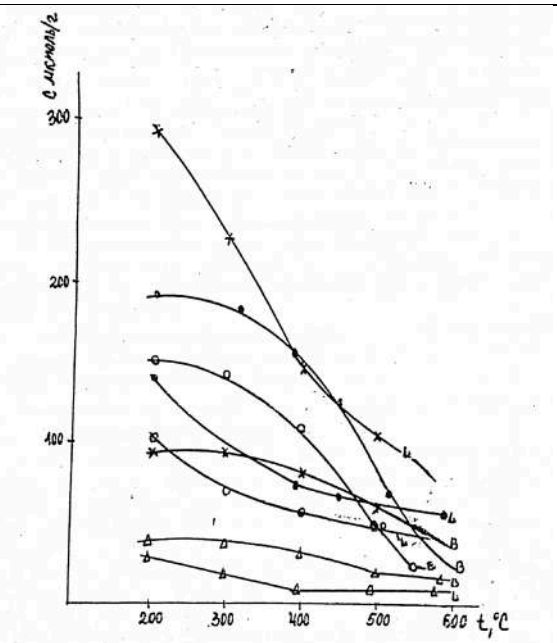


Рис. 1 Зависимость количества адсорбированного пиридина от температуры на НСВК цеолитах
× -НСВК -34 I,5% Cr; • -НСВК -34; o - НСВК-9I;
Δ -НСВК - I74.

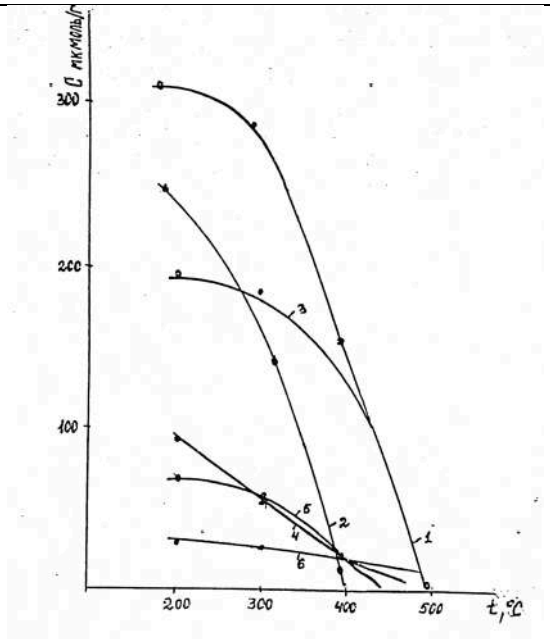


Рис. 2 Зависимость количества адсорбированного аммиака от температуры на НСВК цеолитах
I - НСВК -34; 2 -НСВК -34 (I,5%Cr); 3 - НСВК -9I; 4 - НСВК -9I (I,5%Cr); 5 - НСВК - I74; 6 - НСВК - I74 (I,5%Cr).

Концентрации кислотных центров В-типа, рассчитанные по адсорбции аммиака (рис.2), имеют более высокие значения, чем полеченные из спектров адсорбированного пиридина (=34-C_B NH_3-310 мк моль/г; =91- Св NH_3-200 мкмоль/г; =174 Св NH_3-75 мкмоль/г.) Это по видимому связано с геометрией адсорбируемых молекул, а также с особенностями взаимодействия пиридина с поверхностью цеолита.

Достаточно высокие значения концентраций кислотных центров В-типа в НСВК-цеолитах, содержащих хром, а также наличие в этом случае большого количества сравнительно "слабых" центров позволяет сделать предположение о частичном замещении в структуре $A1^{3+}$ на Cr^{3+}.

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

1. В НСВК-цеолитах, содержащих Cr, т.е. обладающих большей кислотностью L-типа, колицество образующихся олефинов выше, чем парафинов на 4-6 $^1/_0$ мас.

2. На НСВК-цеолитах, содержащих Cr, концентрация сильных В-центров меньше, в тоже время согласно каталитическим данным количество парафинов C_4 на этих образцах больше. Это можно было бы связать с участием сильных кислотных центров В-типа в крекинге парафинов C_4 и выше по карбоний ионному механизму.

3. Образование больших количеств олефинов C_3 и C_4 на катализаторах, содержащих Cr и обладающих большим модулем, а следовательно меньшей кислотностью В-типа, не дает оснований для предположений об участии кислотных центров В-типа на первой стадии разложения метанола.

4. Высокое содержание изоолефинов и изопарафинов при проведении реакции на образцах содержащих Cr, а также в исходном с =34, т.е. обладающих более высокой концентрацией кислотных центров В-типа "средней" силы свидетельствует об участии этих центров в структурной изомеризации.

5. Увеличение выхода олефинов C_2C_4 с увеличением модуля и с введением Cr позволяет предположить участие ионов Cr в дегидрировании парафинов.

СД-4-27

Новые катализаторы электрокаталитического расщепления воды на основе наночастиц переходных металлов (Ni, Co, Cu)

Кашанский В.С.[1,2], Сухов А.В.[1,2], Кучкаев А.М.[1,2], Яхваров Д.Г.[1,2]
1 – Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия
2 – Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия
vladkashansky@gmail.com

Потребление ископаемого топлива (уголь, газ, нефть) неуклонно растет с ростом населения, но их запасы ограничены. Использование этих видов топлива оказывает негативное воздействие на окружающую среду из-за высокого выброса CO_2. Поэтому одной из актуальных задач является поиск альтернативных, чистых источников энергии. Одним из наиболее перспективных кандидатов на эту роль является водород [1].

В настоящее время наиболее экономичными и распространенными технологиями производства водорода в качестве сырья, в основном для химической и нефтехимической промышленности, являются паровая конверсия природного газа, частичное окисление углеводородов и газификация угля. Все перечисленные технологии зависят от ископаемого топлива и сопровождаются эмиссией CO_2 [2]. Альтернативой данному методу является электрохимическое расщепление воды. Данный метод является одним из наиболее перспективных подходов для получения водорода. Однако, данный метод требует значительных энергетических затрат, и для их снижения используются катализаторы на основе платины и ряда других благородных металлов, так как они обладают высокой эффективностью в указанном процессе. Высокая дороговизна и природная дефицитность платины лимитируют развитие данной технологии. Поэтому одной из актуальных задач является разработка новых каталитических систем на основе переходных металлов, обладающих высокой эффективностью, стабильностью и низкой стоимостью [3].

В данной работе представлены каталитические системы для реакции выделения водорода на основе наночастиц переходных металлов на оксидных носителях (Al_2O_3, SiO_2) в смеси с графитом (C_g). Каталитически активные материалы были получены с использованием микроволнового излучения при пониженном давлении (~2,0 кПа). Полученные системы состава $Ni/SiO_2/C_g$, $Ni,Co/Al_2O_3/C_g$, $Ni,Cu/Al_2O_3/C_g$ и $Co/Al_2O_3/C_g$ были охарактеризованы с помощью порошковой рентгеновской дифрактометрии (рис. 1.) и просвечивающей электронной микроскопии.

СД-4-27

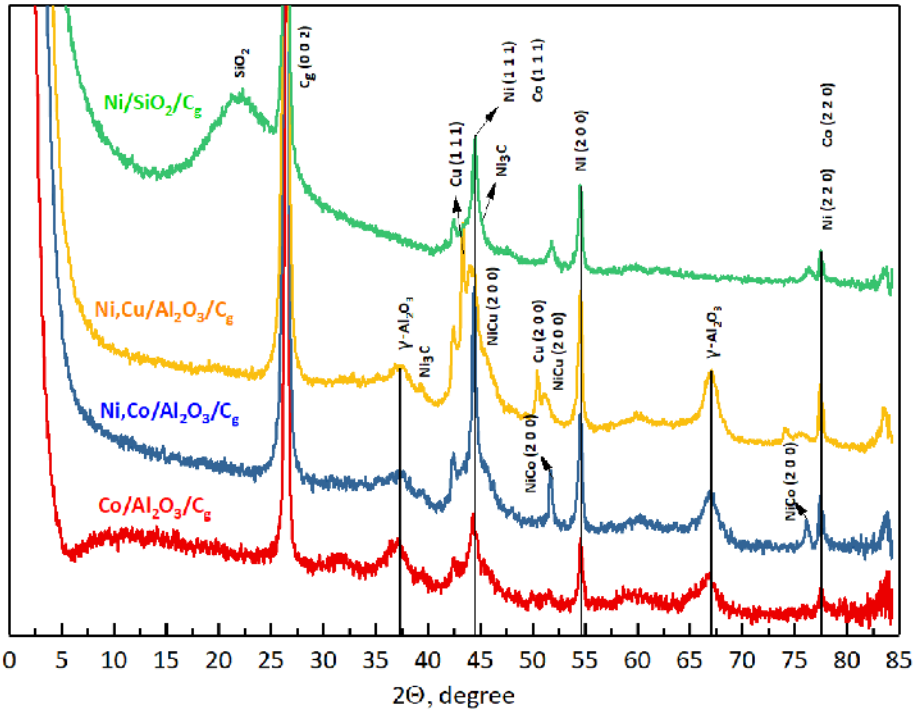


Рис. 1. Порошковые дифрактограммы полученных катализаторов

Экспериментально установлено, что данные материалы проявляют высокую каталитическую активность в реакции электрокаталитического расщепления воды для получения молекулярного водорода.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Стратегического Академического Лидерства Казанского федерального университета «ПРИОРИТЕТ-2030».

Литература:

[1] Zhu J., Hu L., Zhao P., Lee L. Y. S., Wong K.-C. // Chemical Reviews. 2020. V.120. C. 851-918.
[2] Ďurovič M., Hnát J., Bouzek K. // Power Sources. 2021. V.493. N. 229708.
[3] Hu C., Lv C., Zeng N., Liu A., Liu Y., Hu L., Li P., Yao Y., Cai J., Tang T. // Energy Technology. 2023. V.11. C. 1-37.

СД-4-28

Одностадийный способ получения 3,5-ксиленола гомоконденсацией ацетона на гранулированных иерархических цеолитах Na-Yh

Кирсанов В.Ю.[1,2], Григорьева Н.Г.[1], Коржова Н.Г.[2], Карчевский С.Г.[2], Кутепов Б.И.[1]
1 – Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа, Россия
2 – АО «Институт Нефтехимпереработки», Уфа, Россия
zorge31-3@mail.ru

3,5-Ксиленол представляет практический интерес в качестве сырья для производства лекарственных препаратов (антибиотики), биологически активных веществ (витамин Е), высококачественных полиэфирных волокон, пленок и покрытий пищевого и технического назначения, высокоэффективных дезинфицирующих средств, красителей, нетоксичных высокотемпературных фосфатных турбинных масел [1].

На сегодняшний момент основным способом синтеза 3,5-ксиленола в промышленности является метод щелочного плавления сульфокислот *м*-ксилола, изъянами которого являются: необходимость использования сильных кислот и щелочей; образование большого количества сильнозагрязненных сточных вод; высокая энергоемкость процесса получения продукта и его очистки [2]. В этой связи, более перспективна для получения 3,5-ксиленола газофазная гомоконденсация ацетона, нивелирующая недостатки классического метода.

Среди гетерогенных катализаторов получения 3,5-ксиленола можно отметить CaC_2 [3], оксид магния или его совместное с K_2O инкорпорирование на поверхность γ-Al_2O_3 [4, 5]. Реакцию проводят при высокой температуре (≈ 480 ^oC) и под давлением (3-5 атм), что создает сложности в аппаратурном оформлении эксперимента.

В этой связи, целью настоящего исследования является разработка гетерогенно-каталитического способа получения 3,5-ксиленола газофазной конденсацией ацетона в более мягких условиях, с использованием в качестве катализатора модифицированных MgO или La_2O_3 гранулированных цеолитов FAU с микро-мезо-макропористой структурой (MeO-Na-Yh).

Каталитические испытания проводили на проточной установке в реакторе с неподвижным слоем катализатора (2 г), при 400-450^oC, атмосферном давлении, массовой скорости подачи сырья (WHSV) 0,5-1 $ч^{-1}$.

Модифицированные оксидами металлов образцы Na-Yh характеризуются отсутствием или низким количеством Бренстедовских кислотных центров и наличием слабых Льюисовских кислотных центров, а также основ́ных центров.

Изучение состава продуктов реакции показывает, что превращение ацетона проходит по трем основным маршрутам: образование 3,5-ксиленола; изофорона (ИФ); смеси триметилбензолов (ΣТМБ) (рис. 1).

СД-4-28

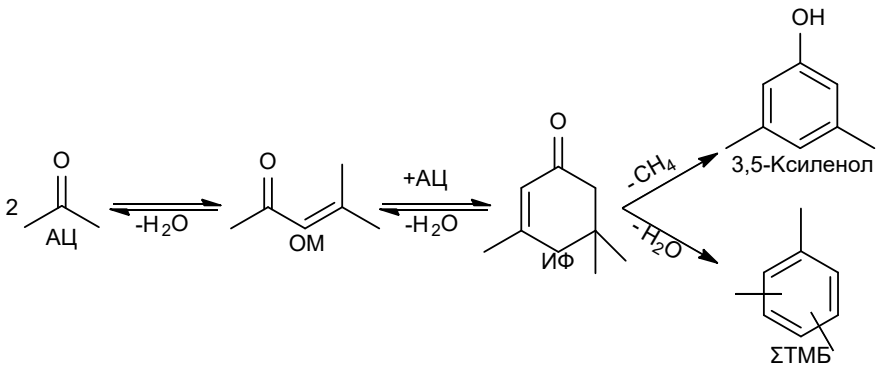


Рис. 1. Основные превращения ацетона на модифицированных образцах цеолита MgO/Na-Yh и La_2O_3/Na-Yh.

Установлено, что наибольшую активность и селективность в синтезе 3,5-ксиленола продемонстрировал образец La_2O_3/Na-Yh, на котором селективность образования 3,5-ксиленола составляет 64% при конверсии ацетона 52% (450°C, 0,5 $ч^{-1}$). Повышение температуры выше 450°C приводит к интенсификации вторичных превращений – растет содержание триметилбензолов, *о,м,п*-крезолов, «тяжелых» продуктов конденсации ацетона (табл. 1).

Таблица 1. Гомоконденсация ацетона на модифицированных образцах цеолита Na-Yh

Катализатор	Конверсия ацетона, %	Селективность, %		
		3,5-ксиленол	ИФ	ΣТМБ
400°C, WHSV = 1 $ч^{-1}$				
MgO/Na-Yh	7	7	16	21
La_2O_3/Na-Yh	18	5	31	6
425°C, WHSV = 1 $ч^{-1}$				
MgO/Na-Yh	23	16	8	20
La_2O_3/Na-Yh	22	31	12	9
450°C, WHSV = 1 $ч^{-1}$				
MgO/Na-Yh	30	26	0,8	18
La_2O_3/Na-Yh	40	59	0,7	4
450°C, WHSV = 0,5 $ч^{-1}$				
MgO/Na-Yh	40	26	0,7	16
La_2O_3/Na-Yh	52	64	0,4	6

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 23-13-00213.

Литература:

[1] Лебедева Н.В., Кошель С.Г., Кошель Г.Н. // Изв. Высш. Учебн. Завед. Серия Хим. и Хим. Технол. 2020. Т.63. С. 4-9.

[2] Bo F. Yaxuan J., Yong G., Xiaohui L., Yanqin W. // Green Chem. 2021. V.23, P. 9640-9645.

[3]Dong W., Zhenyu L.,Qingya L. // Ind. Eng. Chem. Res. 2019. V.58. P. 6226-6234.

[4] Rieve R. // Patent US № 3803249A. 1974.

[5] Lu X., Mao L., Yin D. // Keji Daobao. 2008. V.26. P. 63-65.

СД-4-29

Железосодержащие катализаторы гидрирования CO_2, полученные методом золь-гель с горением

Клоков С.В.[1,2], Росляков С.И.[2]
1 – Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия
2 – Национальный исследовательский технологический университет МИСИС, Москва, Россия
servadklokov@gmail.com

В настоящее время в промышленности углекислый газ рассматривают меньше, как отход, и больше, как сырье для получения продуктов с добавленной стоимостью, например олефинов, метанола и т.д. [1]. Каталитическое гидрирование углекислого газа с целью получения олефинов эффективно протекает на железосодержащих катализаторах [2]. В данной работе железосодержащий катализатор получен методом горения реакционного геля и изучены фазовый состав, химическое состояние железа и каталитические свойства в реакции гидрирования CO_2.

Катализатор Fe-CN/PAA готовили следующим образом. К раствору нитрата железа добавляли топливо-восстановитель (гексаметилентетрамин) в мольном соотношении 1:5. Полученный раствор смешивали со сшитым полимером акрилата натрия и акриламида (PAA) до образования однородной гелеобразной массы. Расчёт количества добавляемого PAA проводили исходя из синтеза композита с концентрацией железа равной 50 масс. %. Далее сушили при 100 ℃ до образования ксерогеля. Ксерогель в кварцевой трубке направляли в заранее нагретую до температуры 600 ℃ трубчатую печь, где при достижении температуры инициации происходила экзотермическая реакция в атмосфере аргона.

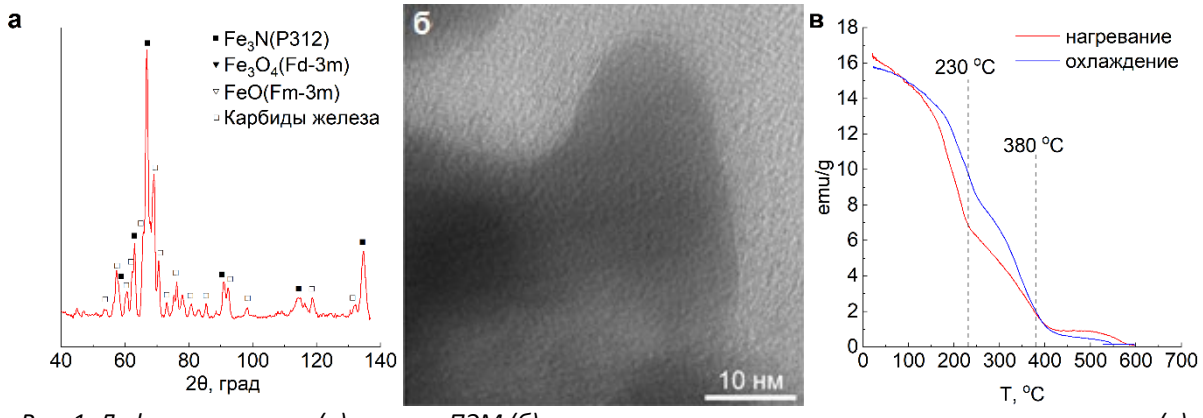


Рис. 1. Дифрактограмма (а), снимок ПЭМ (б) и зависимость намагниченности от температуры (в) катализатора Fe-CN/PAA

По данным РФА (рис. 1а), в катализаторе Fe-CN/PAA присутствуют фазы Fe_3N, Fe_3O_4, FeO, Fe_5C_2, Fe_2C и Fe_3C. Среди образовавшихся карбидов стоит отметить Fe_5C_2 и Fe_2C, являющиеся активными фазами в реакции гидрирования CO_2 в длинноцепочечные олефины. По снимку ПЭМ (рис. 1б) видно, что некоторые частицы в составе катализатора

покрыты углеродной оболочкой. По результатам магнитометрии (рис. 1в) обнаружено, что при нагревании на кривой зависимости намагниченности присутствуют перегибы при температурах 230 ℃ и 380 ℃, что соответствует температурам Кюри карбидов железа (210 ℃ для цементита Fe_3C, 250 ℃ для χ-карбида Fe_5C_2 и 380 ℃ ε-карбида Fe_2C). На профиле ТПВ присутствуют два пика восстановления оксидов железа с максимумами при 445 ℃ и 530 ℃, что может соответствовать переходам $Fe_3O_4 \rightarrow FeO$ и $FeO \rightarrow Fe$, соответственно. Предположительно, с карбидами железа в восстановительных условиях ничего не происходит, поэтому дополнительных пиков на профиле ТПВ не наблюдается. По данным ИК ДО CO_2 при увеличении давления CO_2 увеличивается интенсивность и площадь пика на спектре ИК при 2400 $см^{-1}$. Это может говорить о том, что в катализаторе присутствуют активные частицы, способные к адсорбции CO_2, которые могут участвовать в реакции гидрирования углекислого газа [3].

Катализатор тестировали в реакции гидрирования CO_2 при давлении 30 атмосфер и диапазоне температур от 280 до 360℃. Масса катализатора составляла 500 мг, поток CO_2 8 мл, поток H_2 24 мл, катализатор предварительно активировали в потоке водорода 30 мл/мин при температуре 400 ℃ в течение 8 ч.

Таблица 1. Каталитические характеристики гидрирования CO_2 в присутствии катализатора Fe-CN/PAA

Т, ℃	Конверсия CO_2, %	Селективность, %		Производительность, моль $CO_2 \times кг_{кат}^{-1} \times ч^{-1}$
		CO	HC	
280	8,08	55,75	44,25	3,46
320	14,87	60,09	39,91	6,37
360	22,67	40,51	59,49	9,71

Основным продуктом реакции в гидрировании CO_2 является CO (около 40-60%), при этом конверсия CO_2 возрастает от 8 до 23% с повышением температуры от 280 до 360 ℃. Среди продуктов по углеводородам при температуре 280 ℃ основным продуктом является метан CH_4 (селективность более 95%), но с повышением температуры его доля уменьшается, при этом возрастает доля этана и этилена (селективность по С2 возрастает с 2% до 12-14%).

В дальнейшем планируется синтезировать биметаллические композиты, содержащие железо и кобальт или никель, и провести сравнение с монометаллическим железным катализатором.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 20-79-10257.

Литература:

[1] Макарян И.А., Седов И.В., Савченко В.И. // Катализ в химической и нефтехимической промышленности. 2023. Т.23. С. 6-32.
[2] Ojelade O.A., Zaman S.F. // Journal of CO2 Utilization. 2021. V. 47. Article 101506.
[3] Evdokimenko N., et. al. // Materials. 2022. V. 15. P. 5129-5144.

СД-4-30

Гидрирование диоксида углерода на железосодержащих катализаторах, нанесенных на углеродный носитель

Богдан Т.В.[1,2], Коклин А.Е.[1], Мишанин И.И.[1], Чернавский П.А.[1,2], Богдан В.И.[1]
1 – Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва, Россия
2 – Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
koklin@ioc.ac.ru

Гидрирование CO_2 с образованием C_{2+} углеводородов рассматривается как один из потенциальных методов утилизации диоксида углерода. В настоящей работе изучено гидрирование CO_2 при температуре 300–400 °C и давлении 0.1–8.5 МПа на катализаторах на основе железа (Fe, FeCr, FeK с различной концентрацией компонентов), нанесенных методом пропитки на синтетический мезопористый углеродный носитель Сибунит. Структура катализаторов исследована методами РФА, ПЭМ высокого разрешения, РФЭС, мессбауэровской спектроскопии и магнитометрии.

Получение углеводородов C_xH_y из CO_2 можно рассматривать как двухступенчатый процесс с начальным образованием монооксида углерода по реакции обратной реакции конверсии водяного газа (1) с последующим взаимодействием CO и H_2 (синтез Фишера-Тропша (2)):

$CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O$ (1)

$CO + 2H_2 \rightarrow –CH_2– + H_2O$ (2)

Детальный анализ катализаторов позволил определить фазы, активные в данном процессе. Восстановление диоксида углерода до монооксида происходит на оксидных фазах шпинельного типа (магнетит Fe_3O_4; маггемит γ-Fe_2O_3; хромит железа $FeCr_2O_4$ или фазы переменного состава $Fe_{1+x}Cr_{2-x}O_4$ – в случае катализатора FeCr/C), которые вносят исключительный вклад в образование CO. На второй стадии (гидрирование CO) каталитически активной фазой является карбид Хегга Fe_5C_2. Карбиды железа, активные в синтезе Фишера-Тропша, образуются только на Fe и FeK-катализаторах в среде водорода при предварительной активации катализатора, и затем в условиях реакции. Нанесение Fe-катализаторов на углеродный носитель благоприятствует образованию карбидов [1].

Гидрирование CO_2 на катализаторе 20Fe1K/C в сверхкритическом субстрате CO_2/H_2 (400 °C, 8.5 МПа) происходит с селективностью по углеводородам C_1-C_{12+} (алканы и алкены) 72%. В этих же условиях на катализаторах FeCr/C карбиды железа не образуются, т.к. хромит железа устойчив к восстановлению, и гидрирование CO_2 приводит к образованию CO с селективностью 90–100%.

Литература:

[1] T. V. Bogdan, A. E. Koklin, I. I. Mishanin, P. A. Chernavsky, D. A. Pankratov, O. A. Kim, V. I. Bogdan. // *ChemPlusChem*. 2024. e202400327.
[2] Koklin A.E., Bogdan T.V., Mishanin I.I., Chernavsky P.A., Chernyak S.A., Bogdan V.I. // Book of abstracts. 18 International Congress on Catalysis 14-19 July 2024, Lion, France. https://backoffice.inviteo.com/upload/compte285/Base/inscriptions_projets/fichier/13032-fichier_231107_2237.pdf

СД-4-31

Исследование сложных тандемных реакций на основе гидроформилирования, катализируемых системами Rh/NR_3

Кувандыкова Е.А., Горбунов Д.Н., Ненашева М.В.
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
elenkuvandyk@yandex.ru

Реакция гидроформилирования – промышленный способ получения альдегидов – является удобной платформой для создания тандемных реакций. Такие реакции позволяют получать в одну стадию и при единой загрузке реагентов продукты с высокой добавленной стоимостью, что делает их привлекательными с точки зрения простоты реализации и экономичности. На сегодняшний день известно достаточно много тандемных процессов на основе гидроформилирования (далее ГФ), включающих стадию гидрирования двойных связей образующихся интермедиатов. Это такие реакции как восстановительное ГФ, гидроаминометилирование, ГФ – альдольная конденсация – гидрирование и другие [1]. В указанных процессах стадия гидрирования протекает в атмосфере синтез-газа. Известно, что в условиях ГФ системы типа Rh/NR_3 обладают, помимо каталитической активности в реакции ГФ, высокой гидрирующей способностью, что позволяет рассматривать их как каталитические системы для сложных тандемных процессов. При изучении тандемного процесса необходимо учитывать возможные побочные процессы, оптимальные условия и кинетику каждой отдельной стадии, что делает разработку сложных тандемных процессов нетривиальной задачей.

В рамках этой работы было начато изучение двух тандемных процессов: гидрирования нитросоединения – ГФ олефина – восстановительного аминирования (рис. 1) и ГФ – альдольной конденсации – гидрирования (рис. 2).

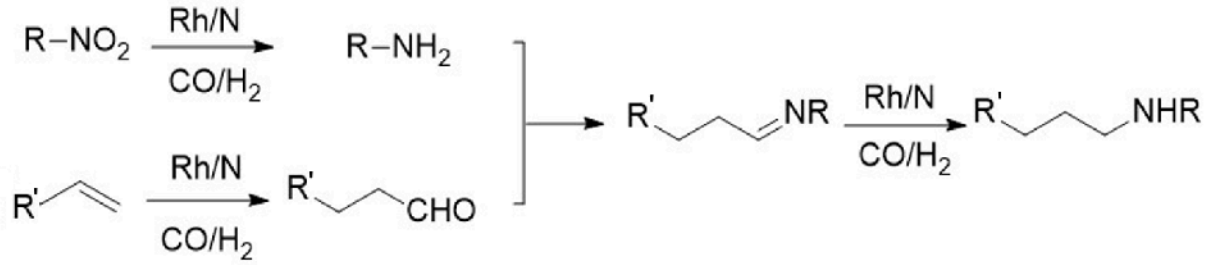


Рис. 1. Схема тандемного процесса гидрирования нитросоединения - гидроформилирования-восстановительного аминирования

В литературе существует достаточно много работ, посвященных тандемным процессам ГФ – восстановительного аминирования (гидроаминометилирования) [2]. Однако примеров, когда вступающий в реакцию амин получается *in situ* из соответствующих нитросоединений, гораздо меньше, и в них представлены достаточно жёсткие условия (высокие температуры (до 200°C), давление до 9 МПа, длительное

время реакции) [3,4]. Представляет интерес изучение возможности протекания этого тандемного процесса при использовании каталитической системы Rh/NR_3.

В рамках этой работы была проведена серия экспериментов, в ходе которых установлено, что добавление третичного амина в систему промотирует стадию гидрирования нитросоединения в присутствии синтез-газа по сравнению с безлигандной системой, а также гидрирования двойной связи енамина. Мы установили, что гидрирование нитросоединения (нитробензола) и гидроформилирование олефина (этилена) могут происходить в данной системе одновременно. Целевой амин был зафиксирован среди продуктов реакции, однако процесс требует дальнейшей оптимизации и разработки методов количественного анализа реакционных смесей.

Тандемные процессы ГФ – конденсации – гидрирования также представлены в литературе [1], но примеры реализации таких процессов с использованием каталитических систем Rh/NR_3 (рис. 2) на данный момент отсутствуют.

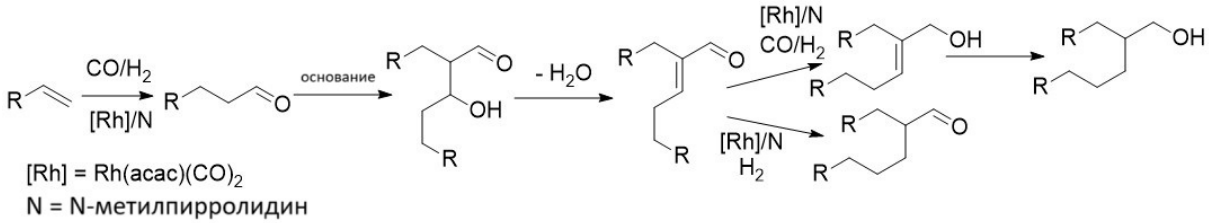


Рис. 2. Схема тандемного процесса гидроформилирования-альдольной конденсации-гидрирования

В ходе работы были показаны применимость данной каталитической системы для этого тандемного процесса и возможность получения различных продуктов при варьировании условий гидрирования. Установлено, что при гидроформилировании этилена в присутствии водного раствора щелочи и системы Rh/N-лиганд образуется предпочтительно насыщенный спирт C_6. Интересно, что при гидрировании кротоналя в атмосфере водорода основным продуктом является насыщенный C_6-альдегид.

Таким образом, в работе показана перспективность дальнейших исследований функционирования систем типа Rh/третичный амин в многостадийных тандемных процессах, включающих в себя стадию гидроформилирования.

Благодарности: Работа выполнена за счёт гранта Российского научного фонда (проект № 22-79-00079)

Литература:

[1] Bondžić, B. P. // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2015. Vol. 408. P. 310–334.
[2] Kalck P., Urrutigoïty M. // Chemical Reviews. 2018. Vol. 118.№ 7. P. 3833-3861.
[3] Marchetti M., Paganelli S., Carboni D., Ulgheri F., Del Ponte G // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2008. Vol. 288, № 1–2. P. 103–108.
[4] Rische T., Eilbracht P // Tetrahedron. 1998. Vol. 54, № 29. P. 8441–8450.

СД-4-32

Влияние состава активного компонента на активность и стабильность несульфидированных катализаторов Ni-Mo/ZSM-23 в процессе гидрообработки смеси жирных кислот

Ковалевская К.С., Кукушкин Р.Г., Заикина О.О., Булавченко О.А., Сараев А.А., Яковлев В.А.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

roman@catalysis.ru

В настоящее время наблюдается интерес к исследованию каталитических процессов получения различных биотоплив из растительной биомассы. При этом растительные липиды являются одним из перспективных источников сырья для получения компонентов топлив [1, 2]. Среди подходов к получению биотоплив из липидов выделяют процесс гидропереработки эфиров и жирных кислот с получением углеводородов (HEFA) [3]. Для получения компонентов топлив из растительных липидов, требуется проведение селективного удаления кислорода с получением нормальных алканов – деоксигенации. Последующая переработка (изомеризация, крекинг) н-алканов направлена на улучшение эксплуатационных характеристик получаемых компонентов топлив. В результате гидрообработки образуется смесь углеводородов, требующая дальнейшего фракционного разделения для выделения компонентов дизельного и авиационного топлив, бензина.

В работе проведено исследование влияния состава катализаторов Ni-Mo/ZSM-23 на их физико-химические свойства и активность в процессе гидрообработки смеси жирных кислот (ЖК) Катализаторы готовили методом пропитки из совместного раствора солей $Ni(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ и $(NH_4)_6Mo_7O_{24}{\cdot}4H_2O$ с добавлением водного раствора аммиака. После пропитки образцы сушили (120 °C, 1 ч) и прокаливали (550 °C, 2 ч). Перед исследованием активности образцы восстанавливались в токе водорода при 550 °C (1 ч). Исследование активности образцов проводили в реакторе проточного типа при МСПС = 8,4 $ч^{-1}$, T = 300 °C, $V_{водород}/V_{ЖК}$ = 2200 $м^3/м^3$, P = 2,5 МПа.

Было показано влияние атомарного соотношения металлов n=Mo/(Ni+Mo) на активность катализаторов Ni-Mo-n в процессе гидрообработки смеси жирных кислот. Найдено, что наиболее активными в деоксигенировании были образцы с отношением Mo/(Ni+Mo) – 0,1 и 0,25. Дальнейшее увеличение доли молибдена в составе активного компонента привело к снижению конверсии исходных жирных кислот и увеличению доли образующихся в ходе реакции кислородсодержащих продуктов – лактонов и сложных эфиров жирных кислот и жирных спиртов. Образцы жидких продуктов, полученных в присутствии катализаторов со соотношением Mo/(Ni+Mo) – 0,1 и 0,25, содержали наибольшее количество изо-алканов. Дальнейшее увеличение соотношения Mo/(Ni+Mo) привело к снижению доли изо-алканов и увеличению доли алкенов с 9,6 мас. % для Ni-Mo-0,1 до 29 мас. % для Ni-Mo-0,5 и Ni-Mo-0,65.

Для всех невосстановленных образцов по данным методов РФА и спектроскопии комбинационного рассеяния характерно наличие совместной фазы $NiMoO_4$. По данным метода РФА для образцов Ni-Mo-0,1 и Ni-Mo-0,25 характерно наличие фазы NiO, в то время как для образца Ni-Mo-0,65 обнаружены рефлексы, соответствующие фазе MoO_3. Для восстановленных образцов Ni-Mo-0,5 и Ni-Mo-0,65 наблюдались рефлексы как для Ni, так и для Mo, при этом металлы, по-видимому, находятся в составе твёрдых растворов различного состава ($Ni_{1-x}Mo_x$). Методом РФЭС было показано, что молибден находится в состоянии окисления 0, 2+, 4+, 6+, при этом соотношение оксидных форм молибдена к никелю (MoO_x/Ni) увеличивается с 0,17 для образца Ni-Mo-0,1 до 1,06 для образца Ni-Mo-0,65.

Образец Ni-Mo-0,4, показавший наименьшую потерю активности в течение 7 часов, был протестирован в течение 100 часов при условиях (Рис. 1), определённых в работе [4] - МСПС = 2,1 $ч^{-1}$, T = 300 °C, $V_{водород}/V_{ЖК}$ = 2200 $м^3/м^3$, P = 2,5 МПа. Конверсия жирных кислот оставалась стабильно высокой на протяжении 100 часов (> 98 %). Содержание кислородсодержащих соединений оставалось стабильным на уровне 2-3 мас. %, однако, наблюдалось небольшое снижение доли изо-алканов (65-60 мас. %) и повышение доли алкенов (11-17 мас. %).

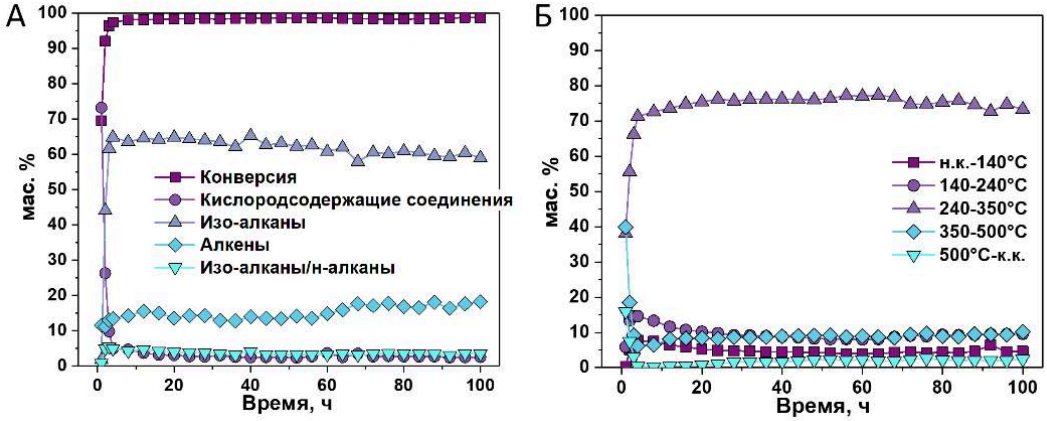


Рис. 1. Компонентный (А) и фракционный (Б) состав продуктов гидрообработки ЖК в присутствии катализатора Ni-Mo-0,4 (МСПС = 2,1 $ч^{-1}$)

Благодарности: Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект FWUR-2024-0043).

Литература:

[1] Song M. et al. // Energy. 2023. T.283, № 129107, https://doi.org/10.1016/j.energy.2023.129107
[2] Яковлев В.А., Хромова С.А., Бухтияров В.И. // Успехи химии. 2011. Т.80 (10). С. 955-970.
[3] Lau J.I.C. et al. // Biomass and Bioenergy. 2024. T.186, №107277, https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2024.107277.
[4] Kovalevskaya K.S., Zaikina O.O., Kukushkin R.G., Yakovlev V.A. // Influence of Hydroprocessing Conditions on the Fractional and Component Composition of Liquid Organic Products Obtained from Fatty Acids // Petroleum Chemistry 2024 (in press) // https://doi.org/10.1134/S0965544124060021.

СД-4-33

Исследование процессов агрегации молекул ферментов на различных пористых носителях при их иммобилизации

Ларичев Ю.В.
1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
2 – Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск, Россия
ylarichev@gmail.com

Каталитические процессы с использованием ферментов активно используются и развиваются в настоящее время [1, 2]. Причем преимущественно используются нанесенные (иммобилизованные) ферменты на пористых носителях по аналогии с традиционными нанесенными катализаторами. Тем более, что и по размерам молекулы ферментов близки с типичными металлическими наночастицами в катализаторах. Использование иммобилизованных ферментов существенно упрощает их отделение от продуктов реакции и позволяет многократно использовать в реакции в отличие от гомогенных систем. Несмотря на большой опыт практического использования иммобилизованных ферментов возникают вопросы фундаментального характера: как влияет тип носителя на процессы агрегации молекул ферментов на нем, происходит ли изменение структуры активного центра фермента при его адсорбции и агрегации на носителе, в чем причина постепенной дезактивации нанесенных ферментов после каталитических реакций и др. Для того, чтобы дать ответы на все эти вопросы необходимо иметь возможность проводить структурную характеризацию нанесенных ферментов, чему препятствует их аморфная структура и относительно низкая стабильность полипептидных связей в сравнении с металлическими наночастицами. В представленной работе была разработана методика МУРР для определения структурных параметров нанесенных ферментов. В качестве модельного фермента был использован белок альбумин и ряд различных пористых носителей (SiO_2, Al_2O_3, MgO, SBA-15, углерод, C_3N_4 и др.). Иммобилизация белка на носители осуществлялась как в водной, так и в неводных средах. Было показано, что в ряде случаев возможно получить монодисперсные неагрегированные молекулы альбумина, закрепленные на поверхности носителя и обладающие трехмерной структурой, близкой к структуре исходного белка в водном растворе. Данный результат интересен сам по себе, поскольку позволяет расширить возможности характеризации белков по сравнению с традиционным подходом по изучению их растворов методом МУРР. Тем не менее в большинстве случаев нанесение белка на носители приводило к его агрегации и формированию более крупных частиц с размерами до 50 нм. Была предложена методика по определению доли белковых агрегатов относительно молекул неагрегированного белка на носителях. Обсуждается роль кислотно-основных свойств

носителей, а также водной и неводной среды на процессы агрегации молекул белка при его иммобилизации на различные носители.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН, проект FWUR-2024-0032. Также автор выражает благодарность ЦКП "ВТАН" НГУ за предоставление измерительного оборудования.

Литература:

[1] Bolivar J.M., Woodley J.M., Fernandez-Lafuente R. // Chem. Soc. Rev. 2022. V. 51. P. 6251–6290.
[2] Г.А. Коваленко // Кинетика и катализ. 2023. Т. 64(5). С. 499-527.

СД-4-34

Молибдат железа как катализатор для аэробного окислительного обессеривания углеводородного топлива

Латыпова С.Ш., Есева Е.А., Акопян А.В.
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
Москва, Россия
c113518@gmail.com

Строгий контроль содержания серы в получаемых нефтепродуктах связан с чрезвычайно негативным влиянием серосодержащих соединений. К видам негативного воздействия относятся выбросы оксидов серы в окружающую среду, коррозия промышленного оборудования и дезактивация катализаторов процессов переработки нефти. Традиционно серу удаляют методом гидроочистки, который основан на реакции гидрогенолиза сернистых соединений с образованием сероводорода и соответствующих углеводородов в условиях высоких температур и давления. Данный процесс обеспечивает получение сырья с низким содержанием серы, однако при переходе к более тяжелым дистиллятам нефти растет доля конденсированных производных тиофена, для которых процесс гидрообессеривания становится малоэффективным и более затратным.

Следовательно, на сегодняшний день является актуальной разработка и развитие методов сероочистки без использования водорода. Среди предложенных в литературе подходов большую часть исследований занимает метод аэробного окислительного обессеривания, основанный на окислении сернистых соединений кислородом воздуха до соответствующих сульфоксидов и сульфонов и их удаление экстракционными или адсорбционными методами [1]. Выбор окислителя – кислорода воздуха – обусловлен прежде всего его доступностью и дешевизной по сравнению с другими типами окислителей (пероксид водорода, органические пероксиды и так далее). В качестве катализаторов в данном процессе используются различные каталитические системы, среди которых большую долю занимают катализаторы на основе переходных металлов. К одному из классов катализаторов относятся молибдаты переходных металлов, широко применяющиеся в окислении кислородом органических субстратов различной природы [2, 3].

В настоящей работе проведено исследование активности катализатора на основе молибдата железа в процессе окислительного обессеривания углеводородного сырья. Полученный методом соосаждения молибдат железа охарактеризован набором физико-химических методов: рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия, низкотемпературная адсорбция-десорбция азота, рентгеноспектральный флуоресцентный элементный анализ, микроскопия СЭМ/ПЭМ. Исследовано варьирование параметров реакции окисления (температура, время, скорость воздушного потока, количество катализатора, исходное содержание серы) на

конверсию дибензотиофена в додекане с содержанием серы 500 ppm. Выявлено, что увеличение массовой доли серы в модельном топливе от 500 до 8000 ppm приводит к значительному снижению скорости окисления дибензотиофена, что может быть связано с дезактивацией катализатора вследствие блокировки активных центров окисленными продуктами. При увеличении температуры и скорости воздушного потока для окисления модельной смеси с содержанием серы 8000 ppm была достигнута 80% конверсия дибензотиофена при следующих условиях реакции: 170˚С, 50 мг, 24 л/ч, 2ч. Представленные результаты указывают на то, что при переходе к исследованию процесса окислительного обессеривания многокомпонентной системы с высоким содержанием общей серы, приближенной к составу тяжелых дистиллятов нефти, требуется индивидуальный подход к подбору условий окисления и обработки реакции.

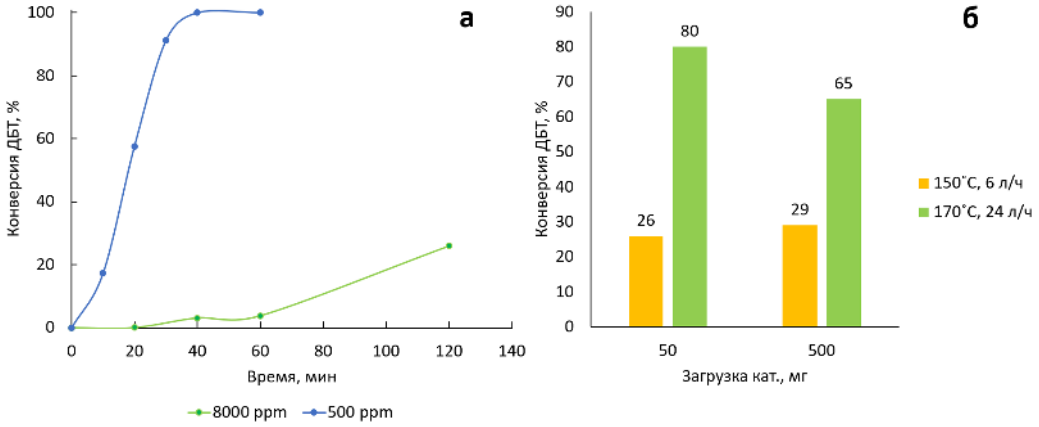


Рис. 3. Влияние исходного содержания серы на конверсию ДБТ:
а) 150˚С, 50 мг катализатора, ω(воздух) = 6 л/ч, V_c= 30 мл; б) 8000 ppm, срез 2 часа реакции

Литература:

[1] Eseva E., Dunko A., Latypova S., Grafov O., Cherednichenko K., Motyakin M.V., Anisimov A., Akopyan A. // Fuel. 2024. V. 357. P. 129689.
[2] Pudge G.J.F., Hutchings G.J., Kondrat S.A., Morrison K., Perkins E.F., Rushby A.V., Bartley J.K. // Catal. Sci. Technol. 2022. V. 12. № 14. P. 4552–4560.
[3] Hidalgo G., Tonelli M., Burel L., Aouine M., Millet J.M.M. // Catal. Today. 2021. V. 363. P. 36–44.

СД-4-35

Синтез и исследование композитных тканных сорбентов UiO-66/ПЭТФ и UiO-66/хлопок

Лобанова В.В., Мамонтов Г.В.
Томский государственный университет, Томск, Россия
vallobanova.tsu@mail.ru

В последние годы в химии появляется всё больше материалов нового типа, привлекающих внимание учёных. Металлорганические координационные полимеры (МОКП, MOFs) представляют собой относительно новый класс гибридных пористых материалов с определенной пространственной структурой, высокой удельной поверхностью (до 7140 $м^2/г$ [1]), настраиваемой пористой структурой, большим объёмом пор и высокой степенью кристалличности. Перспективными областями их применения являются: хранение, отчистка и разделение газов, гетерогенный катализ [2], медицина [3] и др.

Использование МОКП в качестве эффективных сорбентов и катализаторов требуют структуры, способной выдерживать реакционные условия без необратимых структурных повреждений. Большинство МОКП обладают относительно низкой термической и химической стабильностью, однако в 2008 году группа учёных из Осло, впервые сообщила о синтезе МОКП с цирконием, названным UiO-66 (UiO: Universitetet is Oslo), обладающего стабильностью до 500 °C и устойчивостью к значениям pH среды в диапазоне 2-11. Все МОКП, включая UiO-66, имеют порошкообразное состояние, что существенно сужает область их применения. В связи с этим, актуальным остаётся возможность практического применения UiO-66 в качестве компонента для нового рода функциональных материалов, в которых МОКП стабилизируется на поверхности или в структуре первичной неорганической, органической или полимерной матрицы. В качестве основы, удобной для последующей эксплуатации, могут выступать хлопчатобумажная, полиэтилентерефталатная и углеродная ткани с относительно высокой термической стабильностью (более 200 °C).

В настоящей работе металлоорганический каркас UiO-66 синтезировали сольвотермальным методом при 120 °C в течение 24 часов с использованием HCl в качестве модулятора. В качестве прекурсора Zr^{4+} использовали $ZrO(NO_3)_2 \cdot nH_2O$, в качестве лиганда – терефталевую кислоту (H_2BDC). Иммобилизация UiO-66 на поверхности тканных материалов (полиэтилентерефталат и хлопок) была проведена с помощью предварительной пропитки ткани циркониевым прекурсором и последующей сборкой МОКП в растворе ДМФА, содержащем H_2BDC.

Для синтезированных материалов выполнено комплексное исследование структурных особенностей UiO-66 и композитов на его основе. Согласно данным метода низкотемпературной адсорбции N_2, UiO-66 характеризуется высокоупорядоченной пористой структурой и высокими значениями удельной поверхностью (1200 $м^2/г$) и

объема пор (0,41 см^3/г). Преобладающими в структуре являются микропоры размером до 2 нм. Формирование фазы Zr-МОКП на поверхности тканных материалов было показано методами низкотемпературной адсорбции азота и РФА. S_{BET} тканей составило 0,1 м^2/г, после иммобилизации на поверхности тканей МОКП значения удельной поверхности для полиэтилентерефталата и хлопка составили 70 и 86 м^2/г, соответственно (Рисунок 1). Методом РФА показано наличие фазы UiO-66 в составе композитных тканных материалов (рефлексы при 2θ на ≈7,3°, 11,8° и др.).

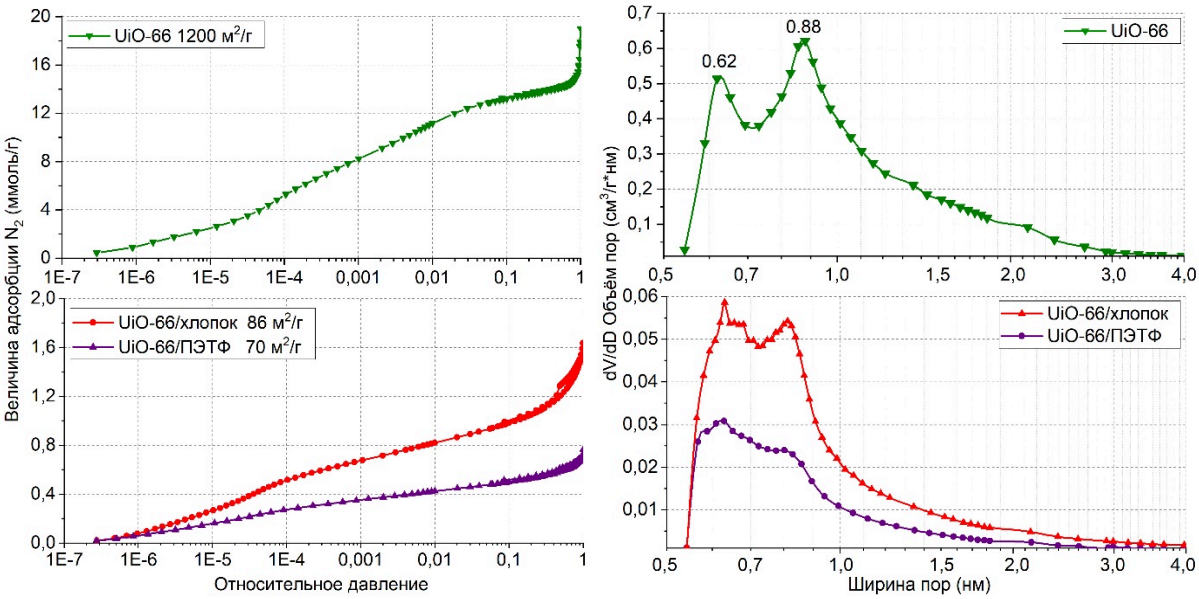


Рис. 1. Изотермы адсорбции-десорбции азота и распределения пор по размерам (метод Horvath-Kawazoe) для UiO-66 и композитов UiO-66/ткань

Полученные результаты позволяют утверждать, что UiO-66 может быть успешно иммобилизован в структуру ПЭТФ и хлопка. Полученные тканные материалы могут быть использованы в качестве сорбентов для улавливания различных загрязнителей из воды и воздуха, сорбции CO_2, а также в качестве катализаторов для различных процессов, поскольку UiO-66 обладает высокой термической и химической стабильностью, а Zr-содержащие центры в его структуре являются каталитически активным в окислительных процессах, а также в реакциях гидролиза.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030, проект № 2.4.5.24 ПП)

Литература:

[1] Farha O.K., Eryazici I., Jeong N.C., Hauser B.G., Wilmer C.E., Sarjeant A.A., Snurr R.Q., Nguyen S.T., Yazaydin A.O., Hupp J.T. // Journal of the American Chemical Society. 2012. V. 134. № 36. P. 15016-15021.

[2] Yi-Hu Ke, Chun-Mei Zhu, Huan-Huan Xu, Xue Wang, Hai Liu and Hong Yuan. // Royal Society of Chemistry. Adv., 2023. 13.27054-27065.

[3] Horcajada P., Serre C., Vallet-Regí M., Sebban M., Taulelle F. and Férey G.// Angewandte Chemie Int. Ed. 2006. 45. 5974 –5978.

СД-4-36

Плазмохимический синтез в каталитической конверсии природного газа и получении водорода

Логунов А.А., Маслов А.А., Прохоров И.О., Занозин И.Д., Белоусов А.С.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
logunov@phys.unn.ru, alchemlog@gmail.com

Водород является одним из самых чистых энергоносителей будущего, который можно будет использовать в качестве сырья для производства химических веществ или в качестве топлива для энергетических систем общего и специального назначения. В связи с этим значительный интерес вызывают способы производства водорода, свободные от выбросов парниковых газов. Одними из таких способов могут оказаться каталитическая конверсия метана, а также конверсия метана с активацией химических превращений в разряде плазмы. Создание новых высокоэффективных катализаторов для процессов каталитической конверсии природного газа приобретает особое значение в области решения задач получения водорода и синтез-газа из углеводородного топлива непосредственно на борту транспортного средства. В сравнении с традиционным подходом плазмохимические методы получения наноразмерных неорганических материалов предоставляют дополнительные возможности управления параметрами процесса синтеза и позволяют получать материалы с уникальными свойствами. Разрыв прочной C-H связи метана требует высоких затрат энергии и достижения высоких температур для активации молекулы. Использование катализаторов делают процесс более эффективным и/или селективным, но нестабильность катализатора из-за осаждения углерода является основным недостатком [1]. В этом ключе, плазменная технология вызывает все больший интерес к конверсии метана, преодолевая большинство недостатков термических процессов, однако производительность с точки зрения конверсии и селективности по отношению к различным углеводородам различна для разных типов плазмы, и основные механизмы изучены недостаточно [2]. Исследование плазмохимического разложения метана проводили на установке, ключевым компонентом которой является кварцевый трубчатый реактор. Конверсия метана была проведена при различных входных значениях мощности MW генератора. Система подачи газов включала в себя регуляторы расхода газа (Bronkhorst F-201CV) и систему запорных клапанов. В качестве плазмообразующего газа применялись метан (6.0, производство S-Gas, O_2 < 0.3 ppmv) и его смесь с инертным газом в различных соотношениях. При воздействии внешнего микроволнового (MW) поля в газе при пониженном давлении происходит пробой и образуется неравновесная низкотемпературная плазма. Химически активные компоненты плазменного разряда представлены набором молекулярных и атомарных ионов и нейтралов в возбужденных состояниях. Анализ спектров оптического излучения

химически активной неравновесной плазмы является мощным инструментом исследования плазмохимических процессов и позволяет определить наличие химически активных метастабильных частиц в разряде MW плазмы. Спектры излучения плазмы метана в присутствии оксида алюминия представлены на рисунке1.

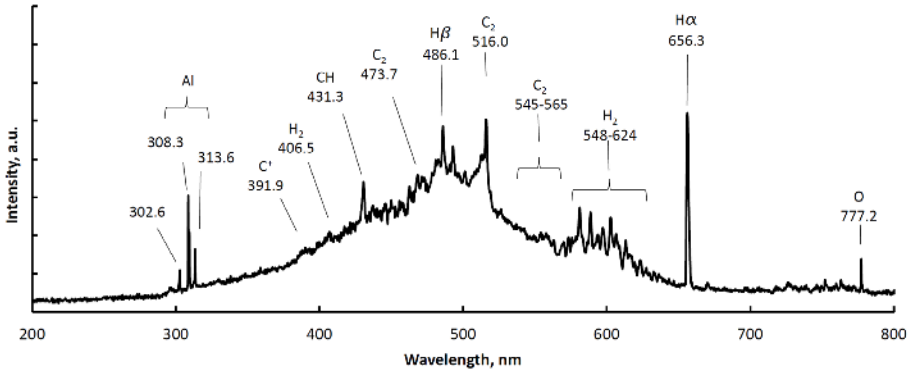


Рис. 1. Спектр ОЭС плазменного разряда метана в присутствии оксида алюминия

В спектре явно выражены Ha и Hb эмиссионные линии серии Бальмера для возбужденных атомов водорода (656.27 и 486.127 нм), широкие эмиссионные полосы от молекулярного водорода с максимумами при 406.50, 471.90, 485.65, 487.30, 492.65 нм и серия полос в области 548 – 624 нм. Эмиссионная полоса с максимумом при 431.25 нм отнесена к переходу $A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$ в бинарной молекулярной частице CH. Кроме того, в спектре наблюдаются линии углеродных атомарных частиц разной степени ионизации C (493.20 нм) и C^+ (391.90, 430.75, 486.26, 512.70 нм), а также, полосы C_2 при 473.7 и 516.0 нм. Кроме эмиссионных полос, обусловленных метастабильными продуктами плазмолиза метана, наблюдаются линии атомов алюминия (302.6, 308.3, 309.3 и 313.6 нм), а также слабоинтенсивная линия атомарного кислорода при 777.2 нм. Интенсивность линий от возбужденных углеродсодержащих фрагментов (C, C+, CH) снижается в присутствии оксида алюминия что возможно связано с расходованием этих компонентов плазмы на восстановление поверхности оксида алюминия. Появление линии атомарного кислорода на длине волны 777.2 нм подтверждает его удаление с поверхности частиц в процессе обработки метановой плазмой. В присутствии катализатора мы наблюдаем возрастание концентрации монооксида и диоксида углерода в выхлопных газах на выходе из реактора.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, грант № 24-79-10115, https://rscf.ru/en/project/24-79-10115/.

Литература:

[1] Mehran Dadsetan, Mohammad Fawaz Khan, Mehdi Salakhi, Erin R. Bobicki, Murray J. Thomson, CO2-free hydrogen production via microwave-driven methane pyrolysis, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 48, Issue 39, 2023, Pages 14565-14576.

[2] Stijn Heijkers, Maryam Aghaei, and Annemie Bogaerts. Plasma-Based CH4 Conversion into Higher Hydrocarbons and H2: Modeling to Reveal the Reaction Mechanisms of Different Plasma Sources, The Journal of Physical Chemistry, C 2020 124 (13), 7016-7030.

СД-4-37

Влияние допирования на свойства катализаторов паровой конверсии этанола на основе силикатов лантана со структурой апатита

Лопатин М.Ю.[1], Фёдорова А.А.[1], Морозов И.В.[1], Фёдорова Ю.Е.[2], Смаль Е.А.[2], Верченко В.Ю.[1], Петухов Д.И.[1], Капустин Г.И.[3], Кнотько А.В.[1], Шаталова Т.Б.[1], Еремеев Н.Ф.[2], Садовская Е.М.[2], Садыков В.А.[2]

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

2 –Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

3 –Институт органической химии РАН, Москва, Россия

maksim.lopatin@chemistry.msu.ru

Паровая конверсия этанола является альтернативой для будущей водородной энергетики, поэтому поиск и получение катализаторов данной реакции представляет собой актуальную задачу. Одними из перспективных катализаторов этого процесса являются силикаты РЗЭ со структурой апатита. Целью нашей работы был синтез и исследование недопированного и допированных силикатов РЗЭ со структурой апатита с нанесённым на их поверхность NiO.

Синтез проводили модифицированным золь-гель методом с использованием темплата. К предварительно частично гидролизованному в среде 0.1 М HNO_3 тетраэтоксисилану был добавлен водный раствор темплата, а также нитратов металлов (лантана(III), празеодима(III), алюминия, железа(III), магния, меди(II)) ($m(H_2O):m(SiO_2)=10$). В качестве темплата были использованы β-циклодекстрин (β-CD) и мочевина (U), количество которых было рассчитано по формуле: $\omega = \frac{m_{\beta-CD}+m_U}{m_{\beta-CD}+m_U+m_{SiO_2}} \cdot 100\% = 60\ \%$, где m(β-CD):m(U)=1:3. На высушенные и отожжённые при 600°C (4 ч) образцы пропиткой по влагоёмкости был нанесён нитрат никеля(II), после чего они вновь были высушены при 100°C (40-60 мин) и отожжены при 600°C (2 ч). В работе изучалось влияние замещения кремния и лантана на свойства образцов, которые были исследованы методами термического анализа, РФА, рентгеноспектрального микроанализа, низкотемпературной сорбции N_2 и изотопного обмена кислорода, а также была изучена каталитическая активность образцов в реакции паровой конверсии этанола.

Были получены образцы состава $NiO/La_{9.33}Si_{5.5}X_{0.5}O_{26-\delta}$ (ω(NiO)=6.3 вес. %, X = Al, Fe, Mg, Cu, Al+Fe (мольное соотношение 1:1)), которые обозначены шифрами вида LXSO, где X отражает допирующий элемент (LASO, LFSO, LMSO, LCSO, LAFSO), а также $NiO/Pr_{9.33}Si_6O_{26-\delta}$ (PSO). Для сравнения также был получен образец состава $NiO/La_{9.33}Si_6O_{26}$ с шифром LSO.

По результатам термического анализа, проведённого после сушки образцов, было установлено, что образцы имели сходный характер разложения: при 60–200°C наблюдалось выделение воды, при 180–400°C разлагались органические вещества и

начиналось разложение нитратов металлов, при 420–550°C шло основное разложение нитратов металлов.

По результатам РФА показано, что после отжига при 600°C образцы были рентгеноаморфными. При увеличении температуры прокаливания до 800°C наблюдалось появление кристаллической структуры. На рентгенограммах всех образцов, содержавших лантан, наблюдались рефлексы фазы $La_{9.33}Si_6O_{26}$. На рентгенограмме образца, содержавшего празеодим, наблюдались рефлексы фазы $Pr_{9.33}Si_6O_{26}$.

По результатам РСМА было установлено, что содержания La, Pr и допирующих элементов соответствовали теоретическим значениям. Содержание Ni для образцов с лантаном превышало теоретическое значение, что свидетельствует о концентрировании Ni на поверхности.

Анализ текстуры образцов методом низкотемпературной сорбции N_2 показал, что все образцы являлись мезопористыми. Катализаторы на основе силиката лантана обладали удельной площадью поверхности от 7 $м^2/г$ для образца LFSO до 13 $м^2/г$ для образца LSO. Катализатор на основе силиката празеодима имел удельную площадь поверхности 32 $м^2/г$.

Метод температурно-программированного изотопного обмена с использованием $C^{18}O_2$ показал, что для всех образцов наблюдался сходный характер обмена. В области низких температур (до 100℃) обмен протекал с участием оксидных фрагментов с катионами никеля, в области высоких температур (300-600℃) – с кислородом в силикате лантана/празеодима со структурой апатита. Также была проведена оценка коэффициентов диффузии и их сравнение для разных образцов.

Образцы были испытаны в реакции паровой конверсии этанола при составе смеси 2 об. % EtOH + 8 об. % H_2O в He, времени контакта 10 мс и температуре 600℃. Перед реакцией проводилось восстановление образцов водородом при температуре 600℃ (1 ч). Было установлено, что замещение кремния приводило к увеличению степени конверсии (до 84-99%) и выхода водорода (до 55-65%), кроме случая с медью. Образец PSO работал стабильно с высокой конверсией EtOH (~99%), но с меньшим выходом H_2 (~40%). Наиболее эффективным оказался образец силиката лантана, содержавший железо. Протекание реакции паровой конверсии CO оказывало влияние на общий выход водорода и соотношение H_2/CO (7÷4,3). В качестве побочного продукта наблюдалось образование ~0.1 % CH_4.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 22-72-10034, бюджетного проекта FWUR-2024-0033 Института катализа имени Г.К. Борескова СО РАН и с использованием оборудования, приобретенном за счет средств Программы развития МГУ.

СД-4-38

Новый вид катализаторов на основе пористого ароматического каркаса PAF-30 с нанесенными хелатными комплексами переходных металлов для аэробного окислительного обессеривания модельного топлива

Лукашов М.О., Есева Е.А., Акопян А.В.
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
lumak77@yandex.ru

Рост экологических проблем в результате загрязнения окружающей среды оксидами серы, выделяемыми вместе с выхлопными газами автомобилей, вызвано увеличением содержания сернистых соединений в нефти вследствие повышения объемов и глубины добычи тяжелой нефти. В связи с этим всё более актуальным становится разработка новых технологий, способных обеспечить высокую эффективность сероочистки углеводородных фракций. Наиболее перспективным среди безводородных альтернативных методов очистки является аэробное окислительное обессеривание, обладающее минимальным негативным воздействием на окружающую среду, мягкими условиями и простотой проведения процесса, и использующее доступный, экологичный и дешевый кислород воздуха в качестве окислителя [1].

Существует проблема активации кислорода воздуха в процессе аэробного окислительного обессеривания, решением которой является применение каталитических систем, обеспечивающих активацию O_2 в достаточно мягких условиях. Наибольший интерес в литературе по окислению сернистых субстратов кислородом воздуха привлекают гетерогенные катализаторы, состоящие из активной фазы в виде соединения переходного металла, нанесенного на пористый носитель [2]. Это связано с возможностью повторного использования таких катализаторов, пористой структурой, способствующей лучшей диффузии молекул субстрата, а также возможностью модификации поверхности. Однако высокой каталитической активностью в реакции окисления сернистых субстратов обладают гомогенные катализаторы, представляющие собой органические комплексы металлов [3]. Крайне перспективным является разработка катализатора, представляющего собой высокоактивные органические комплексы металла, нанесенные на поверхность гидрофобного носителя, например, такого как пористый ароматический каркас PAF-30. Данный носитель отличается высокой стабильностью к действию различных реагентов, широким температурным интервалом устойчивости, высокими значениями удельной площади поверхности, жесткой упорядоченной структурой, узким распределением пор по размерам и, что немаловажно, углеродной природой [4].

В настоящей работе для проведения реакции аэробного окисления дибензотиофена (ДБТ) синтезированы катализаторы путём модификации синтезированных пористых ароматических каркасов PAF-30 азот-содержащими комплексообразующими группами (этаноламины, основание Шиффа на основе салицилового альдегида, дипиколиламин и

др.) с последующим нанесением переходных металлов с образованием хелатных комплексов (рис. 1). Исследование состава и строения синтезированных катализаторов проводили с помощью комплекса физико-химических методов (твердотельная ЯМР-спектроскопия, низкотемпературная адсорбция/десорбция азота, ИК-спектроскопия, элементный анализ, ТГА, РФА, РФЭС, ТЭМ, СЭМ и ИСП-МС). В работе осуществлено сравнение активности синтезированных катализаторов в реакции окисления ДБТ кислородом воздуха и подобраны оптимальные условия проведения реакции (рис. 2).

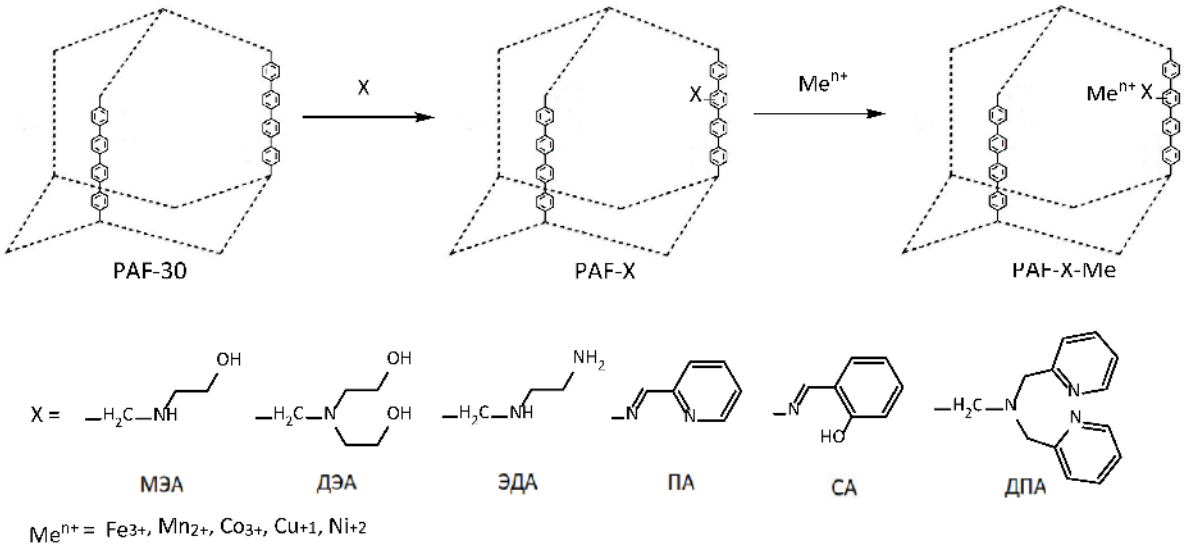


Рис. 1. Схема синтеза катализаторов

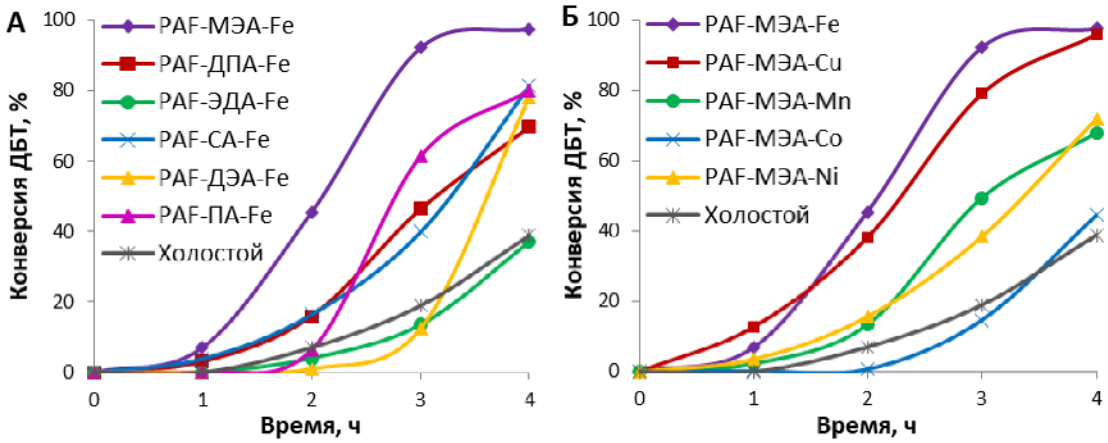


Рис. 2. Сравнение активности синтезированных катализаторов в зависимости от природы лиганда (А) и выбора металла (Б) в реакции окисления ДБТ
Условия: 25 мл мод.смеси, 0,03 масс.% (6,6 мг) катализатора, 130℃, поток воздуха 6 л/ч, 600 об/мин

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 22-79-10044.

Литература:

[1] Hossain M.N., Park H.C., Choi H.S. // Catalysts. 2019. V 9. № 3. P. 229.
[2] Yuan B.; Li X.; Sun Y. // Catalysts. 2022. V. 12. P. 129.
[3] Rajendran A., Cui T., Fan H., Yang Z., Feng J., Li W. // J. Mater. Chem. A. 2020. V. 8. P. 2246-2285.
[4] Eseva E.A., Lukashov M.O., Kulikov L.A., Grafov O.Y., Bikbaeva A.F., Akopyan A.V. // Energy Fuels. 2023. V. 37. № 22. P. 17461–17472.

СД-4-39

Ag/CeMnO$_x$ композит для процессов окисления сажи и селективного восстановления NO$_x$

Львова Е.С., Харламова Т.С., Грабченко М.В., Бугрова Т.А., Ерёмина Е.Э., Водянкина О.В.
Томский государственный университет, Томск, Россия
lvovaa2014@gmail.com

Ежегодно увеличивающееся количество транспортных средств приводит к резкому росту токсичных выбросов в атмосферу, оказывающих вредное воздействие на здоровье человека и окружающую среду. В выхлопных газах дизельных двигателей содержится большое количество вредных веществ, в том числе частицы сажи и NO_x [1, 2]. Перспективным методом нейтрализации сажи и NO_x в выхлопах двигателей внутреннего сгорания является использование сажевого фильтра, представляющего собой керамический блок с большим количеством каналов и нанесенной на его поверхность каталитической композицией, для улавливания частиц сажи и их последующего каталитического окисления кислородом и/или NO_x, сопровождающимся селективным восстановлением NO_x до N_2 [3].

Катализаторы на основе оксидов церия и марганца с добавками Ag широко исследованы в процессах окисления сажи [4,5] и селективного каталитического восстановления NO_x (СКВ-NO_x) [6]. CeO_2 и MnO_x привлекают внимание в качестве компонентов катализатора из-за низких потенциалов переходов Ce^{3+}/Ce^{4+} и Mn^{3+}/Mn^{2+}, обусловливающих участие оксидов в активации кислорода и окислении сажи при пониженных температурах, а Ag отличается дешевизной и доступностью по сравнению с другими драгоценными металлами, проявляющими активность в окислении сажи и СКВ-NO_x. Недостатком материалов на основе индивидуальных оксидов является их постепенное спекание под действием реакционной среды и циклического режима нагрева-охлаждения, сопровождающееся снижением активности [6].

В представленной работе было изучено влияние содержания CeO_2 на каталитическую активность и стабильность Ag/$Ce_{1-x}Mn_xO_{2-d}$ композита в окислении сажи кислородом и/или NO_x, а также рассмотрено влияние способа нанесения Ag/$Ce_{0,5}Mn_{0,5}O_x$ композиции на керамический блочный носитель на эффективность окисления сажи с использованием блочных катализаторов.

$Ce_{1-x}Mn_xO_{2-d}$ (x = 0; 0,25; 0,5; 1) носители готовили цитратным золь-гель методом. Ag наносили методом пропитки по влагоемкости из водного раствора $[Ag(NH_3)_2]NO_3$. Нанесение каталитически активной композиции Ag/$Ce_{0,5}Mn_{0,5}O_x$ на кордиеритовый носитель проводили с использованием метода суспензионной пропитки, пропитки водными растворами солей или золь-гель метода для нанесения оксидной композиции и метода пропитки для последующего нанесение Ag на модифицированный $Ce_{0,5}Mn_{0,5}O_x$ блок. Каталитическую активность порошковых образцов исследовали методом СТА в окисление сажи, а также в проточном реакторе в режиме ТПР с МС анализом продуктов

при совместном окислении сажи и СКВ-NO_x; активность блочных образцов исследовали в проточном реакторе в режиме ТПР с МС анализом отходящих газов.

Результаты исследования каталитических свойств порошковых катализаторов показали, что наибольшую активность в окислении сажи проявил Ag/CeO_2 (T_{max}=447°C), однако термическое состаривание образца (650°C, 12ч) приводит к его дезактивации (T_{max}=524°C). $Ag/Ce_{0,5}Mn_{0,5}O_x$ (T_{max}=457°C) немного уступает по активности Ag/CeO_2, однако его характеристики изменялись незначительно после состаривания (T_{max}=465°C), что связано с формированием устойчивой нанодоменной микроструктуры $Ag/Ce_{0,5}Mn_{0,5}O_x$ композита. Ранее было показано, что $Ag/Ce_{0,5}Mn_{0,5}O_x$ композит также проявляет наибольшую активность и стабильность в процессе СКВ-NO_x.

Результаты исследования блочных катализаторов показали, что метод суспензионной пропитки с использованием $Ag/Ce_{0,5}Mn_{0,5}O_x$ композиции, несмотря на сохранение ее состава и микроструктуры, не позволяет сформировать на поверхности блока непрерывный каталитический слой. Нанесение $Ce_{0,5}Mn_{0,5}O_x$ из водных растворов солей приводит к формированию сплошной оксидной пленки, однако формирование композита $Ce_{0,5}Mn_{0,5}O_x$ с нанодоменной структурой не происходит. В то же время использование золь-гель метода для нанесения $Ce_{0,5}Mn_{0,5}O_x$ композиции позволяет достигнуть заданного состава, микроструктуры и относительно равномерного распределения по поверхности блока. На блоке с $Ag/Ce_{0,5}Mn_{0,5}O_x$ композитом, нанесенным золь-гель методом, горение сажи в условиях «слабого» контакта наблюдается в интервале 450–670°C с двумя максимумами скорости горения при 552 и 628°C и сопровождается образованием только CO_2 в отличие от некаталитического горения в интервале 500–680°C с максимумом скорости при 645°C, сопровождающегося образованием CO и CO_2.

Присутствие в реакционной смеси NO ингибирует процесс окисления сажи для блочных и порошковых катализаторов, что связано с адсорбцией NO на активных центрах катализатора и его окислении в потоке O_2. Однако, добавление CO в реакционную смесь $NO+O_2$ способствует эффективной реализации сопряженных процессов окисления сажи и СКВ-NO_x.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-30026-П).

Литература:

[1] Юрлов А.С. // Вестник Вятского ГАТУ. 2023. № 4. С. 253-261.
[2] Капустин А.А., Раков В.А. // Транспорт на альтернативном топливе. 2017. №. 6. С. 53-60.
[3] Lee E.J. et al. // Applied Catalysis A: General. 2021. V. 627. P. 118396.
[4] Kim M.J. et al. // Applied Surface Science. 2021. V. 569. P. 151041.
[5] Grabchenko M.V. // Applied Catalysis B: Environmental. 2020. V. 260. P. 118148.
[6] La Greca E. et al. // Nanomaterials. 2023. V. 13. №. 5. P. 873.

СД-4-40

Гидрирование CO_2 с использованием катализаторов на основе пористых ароматических каркасов

Макеева Д.А.[1,2], Максимов А.Л.[2]
1 – МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
2 – ИНХС им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия
d-makeeva95@yandex.ru

Каталитическое гидрирование углекислого газа в ценные продукты нефтехимии и компоненты топлив представляется перспективным подходом к его утилизации. Одним из важнейших возможных продуктов данной реакции является метанол, используемый как для производства ряда химикатов (формальдегида, уксусной кислоты и др.), так и в качестве альтернативного топлива. В промышленности пилотные проекты получения метанола из CO_2 реализуются с использованием Cu-Zn-катализаторов, нанесенных на Al_2O_3, однако данный процесс сопряжен с рядом трудностей, обусловленных термодинамической стабильностью молекулы CO_2, весомым вкладом побочных реакций (водяного сдвига и др.), а также невозможностью контроля дисперсности активной фазы [1]. В связи с этим разработка новых каталитических систем, обеспечивающих стабилизацию высокодисперсной активной фазы, а также более высокую активность и селективность образования метанола, является актуальной задачей.

Данная работа посвящена изучению процесса гидрирования CO_2 с использованием катализаторов на основе наночастиц Cu-Zn и In, иммобилизованных в структуру пористых ароматических каркасов (Porous Aromatic Frameworks, PAF) – трехмерных материалов, состоящих из соединенных друг с другом ковалентными C–C связями ароматических колец (Рис. 1). Широкий выбор мономеров и условий синтеза PAF позволяет регулировать текстурные характеристики носителя, расположение в нем функциональных групп, массоперенос реагентов и продуктов, морфологию инкапсулированных частиц, эффективность их стабилизации и каталитические свойства [2, 3].

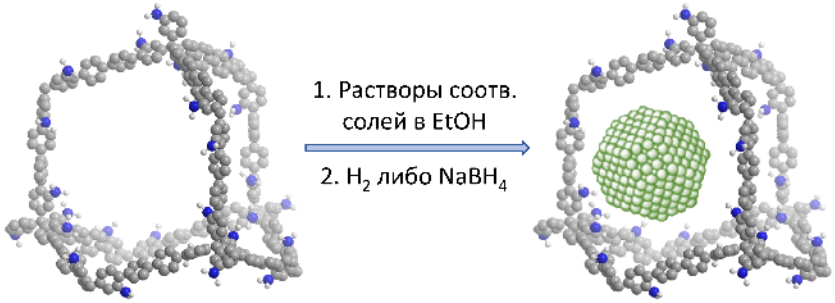


Рис. 1. Схема синтеза катализаторов на основе пористых ароматических каркасов.

В качестве носителей в данной работе использовали модифицированные аминогруппами пористые ароматические каркасы PAF-20-NH_2 и PAF-30-NH_2. Данные

материалы отличаются количеством бензольных колец между узловыми атомами углерода тетрафенилметановых фрагментов: в случае PAF-20-NH_2 их три, а PAF-30-NH_2 – четыре. Иммобилизацию наночастиц в структуру носителей осуществляли путем их пропитки спиртовыми растворами соответствующих солей ($Cu(OAc)_2$, $Zn(NO_3)_2$ x $6H_2O$, $In(NO_3)_3$ x H_2O) с последующим восстановлением в токе H_2 (300°C, 2 ч) или водно-спиртовом растворе $NaBH_4$. Для Cu-Zn-катализаторов общее содержание металлов составляло 10 и 30 масс.% (массовое отношение Cu/Zn = 7:3), для In-систем – 3 масс.%.

Полученные катализаторы испытывали в реакции гидрирования CO_2 до метанола (Рис. 2). Снижение общего содержания металлов для Cu-Zn-катализаторов с 30 масс.% до 10 масс.% способствовало росту удельной активности образования метанола с 37 до 204 г(MeOH)/кг(M)/ч для 30%CuZn-PAF-30-NH_2 и его 10%-го аналога, соответственно. На примере катализатора 10%CuZn-PAF-30-NH_2 было показано, что восстановление активной фазы в растворе $NaBH_4$ значительно менее эффективно, чем использование H_2 (11 и 204 г(MeOH)/кг(M)/ч, соответственно). Наибольшую активность среди полученных в работе катализаторов проявили системы на основе In: для катализаторов 3%In-PAF-20-NH_2 и 3%In-PAF-30-NH_2 удельная активность образования метанола составила 250 и 236 г(MeOH)/кг(M)/ч, соответственно.

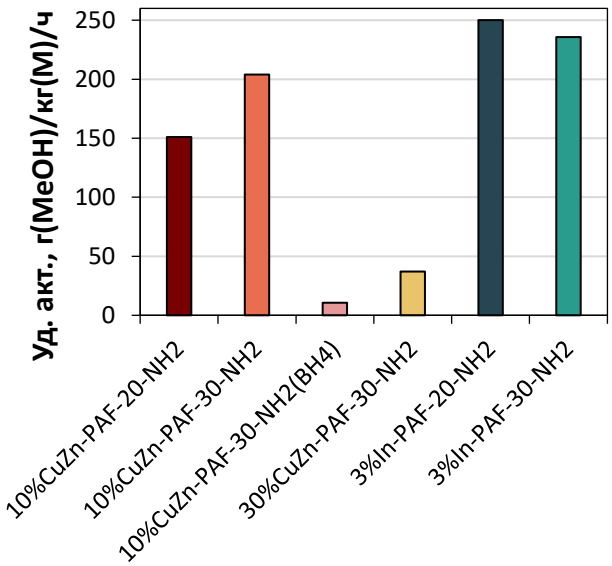


Рис. 2. Удельная активность образования метанола в гидрировании CO_2 для синтезированных в работе катализаторов на основе пористых ароматических каркасов. Условия реакции: 15 мг кат., 4.5 мл ТГФ, 250°C и 300°C (для Cu-Zn и In-катализаторов, соответственно), 4 МПа (CO_2/H_2 = 1:3), 6 ч.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 24-13-00242.

Литература:

[1] Максимов А.Л., Белецкая И.П. // Успехи химии. 2024. Т. 93. № 1. С. RCR5101.
[2] Makeeva D. et al. // Mol. Catal. 2022. V. 517. P. 112012.
[3] Kulikov L. et al. // Mater. Today Sustain. 2024. V. 25. P. 100637.

СД-4-41

Каталитическая конверсия целлобиозы до глюкаровой кислоты

Манаенков О.В., Кислица О.В., Матвеева В.Г.
Тверской государственный технический университет, кафедра биотехнологии, химии и стандартизации, Тверь, Россия
ovman@yandex.ru

Глюкаровая кислота является соединением с широкими перспективами использования в различных областях промышленности, и внесена в список веществ, получаемых из биомассы и обладающих наивысшей добавленной стоимостью [1]. Глюкаровую кислоту получают неселективным, дорогостоящим и экологически небезопасным способом – окислением глюкозы азотной кислотой. Другой вариант синтеза – окисление с использованием гетерогенных катализаторов. При равной себестоимости продукта данный процесс оказывает на 22 % меньшее воздействие на окружающую среду [2].

В данном исследовании для процесса гидролитического окисления целлобиозы глюкаровой кислоты были предложены катализаторы на основе сверхсшитого полистирола (СПС MN270), содержащие благородные металлы (Pt, Au, Ru, Pd). Показано, что максимальной активностью в данном реакции обладает катализатор 3 % Pt/СПС MN270. При температуре 145 °C, давлении O_2 5 бар, массовом соотношении субстрат/катализатор 4/1 выход глюконовой и глюкаровой кислот достигает 21,6 и 63,4 % соответственно, при 100 % конверсии целлобиозы. Получено формальное описание кинетики гидролитического окисления целлобиозы. Предложена математическая модель превращения целлобиозы в глюконовую и глюкаровую кислоты в присутствии 3 % Pt/HPS MN270. Полученные результаты в дальнейшем могут быть использованы для создания технологии каталитической конверсии растительных полисахаридов, в первую очередь целлюлозы, в альдоновые и альдаровые кислоты, широко применяемые в химической, пищевой, фармацевтической и других отраслях промышленности.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект 23-79-00009).

Литература:

[1] Werpy, T.; Petersen, G.; Aden, A.; Bozell, J.; Holladay, J.; White, J.; Manheim, A.; Eliot, D.; Lasure, L. // Off. Sci. Tech. Inf. 2004, 69.
[2] Thaore, V.B.; Armstrong, R.D.; Hutchings, G.J.; Knight, D.W.; Chadwick, D.; Shah, N. // Chemical Engineering Research and Design. 2020, 153, 337-349.

СД-4-42

Катализаторы Me (Fe, Co, Ru, NiSi) O2@MN-100 в жидкофазном синтезе Фишера-Тропша

Маркова М.Е., Степачёва А.А., Емельянова С.Д., Быков А.В., Сульман М.Г.
Тверской государственный технический университет, Тверь, Россия
mashulikmarkova@gmail.com

В последние десятилетия интерес исследователей сосредоточен на разработке методов получения альтернативных источников энергии. Большой интерес представляет синтез Фишера-Тропша (СФТ), основанный на взаимодействии монооксида углерода и водорода, приводящем к образованию углеводородов и их производных. Каталитический эффект в СФТ зависит от электронной структуры используемого металла и от характера адсорбции CO и H_2 на поверхности металла [1]. Наиболее активными в СФТ являются металлы Ru, Ni, Fe и Co [2]. Поверхностная структура носителя и размер его пор сильно влияют на дисперсность и возможность восстановления металла, а также на массоперенос. В настоящее время в СФТ интенсивно изучаются наноразмерные мезопористые материалы, такие как β-цеолиты [3], активированный уголь [4], α-Al_2O_3 [5], оксид титана [6].

В качестве носителей для катализаторов все большее значение приобретают полимерные матрицы, такие как, полистирол, полиакриламид, поли(алкил)метакрилат и различные смолы [7]. Они характеризуются высокой площадью поверхности, способностью к набуханию в различных растворителях. Также используются сверхсшитые полимеры, которые обладают чрезвычайно высокой площадью поверхности и пористостью, низкой плотностью, выдающимися адсорбционными свойствами, высокой химической и термической стабильностью [8, 9].

Несмотря на огромные преимущества сверхсшитых полимеров в качестве носителей для катализаторов, основными их недостатками являются гидрофобность поверхности и отсутствие кислотно-основных центров [10]. Одним из способов решения этих проблем выступает модификация поверхности полимеров. Наиболее часто функционализацию сверхсшитых полимеров проводят в процессе сшивки полимеров [11-13].

В синтезе Фишера-Тропша каталитические системы, обладающие Льюисовской кислотностью, способны катализировать реакцию полимеризации. С целью придания кислотных свойств сверхсшитому полистиролу было изучено влияние метода нанесения SiO_2.На основании литературных данных использовался метод пропитки по влагоемкости, а также, осаждение с среде сбкритической воды. В качестве модификаторов использовали силикат натрия, тетраэтоксисилан (ТЭОС) и 3-аминопропилтриэтоксисилан (АПТЭС). Носителем был выбран сверхсшитый полистирол марки MN 100. С использованием полученных модифицированных носителей были синтезированы каталитические системы с Ru, Ni, Fe и Co в качестве активных металлов.

Тестирование полученных каталитических систем проводилось в жидкофазном синтез Фишера-Тропша с использованием н-додекана в качестве растворителя.

При добавлении оксида кремния в каталитические системы наблюдается снижение содержания низкомолекулярных продуктов С2-С4, а также, циклических и ароматических соединений. На железосодержащем катализаторе отмечено уменьшение содержания углеводородов С5-С11. Стоит отметить, что кобальсодержащий образец продемонстрировал низкую селективность к образованию кислородсодержащих продуктов. Для всех образцов увеличился выход метана. Для никель- и железосодержащийх образцов модифицированных оксидом кремния выход кислородсодержащих продуктов увеличился в 12 и в 2,6 раза соответственно.

Благодарности: Работавыполненаприфинансовойподдержке РНФ, проект № 23-23-00653.

Литература:

[1] Storch, H.H.; Golumbic N.; Anderson R.B. // NewYork. Wiley. 1951.
[2] JahangiriH., BennettJ., MahjoubiP., WilsonK., GuS. // Catal. Sci. Technol. 2014. Vol. 4. P. 2210-2229.
[3] LiH., HouB., WangJ., QinC., ZhongM., HuangX., JiaL., Li D. // Mol. Catal. 2018. Vol. 459. P. 106-112.
[4] ZhaoX., LuS., WangL., LiL., WangG., ZhangY., Li J. // Mol. Catal. 2018. Vol. 449. P. 99-105.
[5] RytterE., BorgØ., EngerB.C., Holmen A. // J. Catal. 2019. Vol. 373. P. 13-24.
[6] Kliewer C.E., Soled S.L., Kiss G. // Catal. Tod. 2019. Vol. 323. P. 233-256.
[7] LyubimovS.E., PavlovaL.A., SokolovskayaM.V., KorlyukovA.A., Davankov V.A. // Rus. Chem. Bul. 2019. Vol. 8. P. 1599-1602.
[8] WoodwardR. T., StevensL. A., DawsonR., VijayaraghavanM., HasellT., SilverwoodI. P., EwingA. V., RatvijitvechT., ExleyJ. D., ChongS. Y. // J. Am. Chem. Soc. 2014.Vol. 136.P. 9028.
[9] ЛюбимовС.Е., ПавловаЛ.А., СоколовскаяМ.В., КорлюковА.А., ДаванковВ.А. // Известия Академии наук. Серия химическая. 2019.Т. 8. С. 1599.
[10] VasitaR., ShanmugamK. I., KattD.S. // Curr. Top. Med. Chem. 2008.Vol. 8 (4). P. 341.
[11] Guerritore M., Castaldo R., Silvestri B., Avolio R., Cocca M., Errico M. E., Avella M., Gentile G., Ambrogi V.// Polymers. 2020.Vol. 12. P. 1388-1399.
[12] Ahmad I. A., Kim H.-K., Deveci S., KumarR. V.// Nanomaterials. 2019. Vol. 9, P. 1477
[13] CastaldoR., De FalcoF., AmbrogiV., AvolioR., CoccaM., Di PaceE., ErricoM. E., Gentile G., Avella M. // ICMPMS 2019. SPWA.2020. P. 272–276.

СД-4-43

Гидрирование мальтозы до мальтита на Ru-цеолитных катализаторах

Матвеева В.Г., Григорьев М.Е., Никошвили Л.Ж., Лисичкин Д.Р, Сидоров А.И., Гребенникова О.В., Филатова А.Е.
Тверской государственный технический университет, Тверь, Россия
matveeva@science.tver.ru

За последнее десятилетие большое внимание было уделено повышению ценности биологического сырья для производства товарных и платформенных химикатов. В частности, в качестве экологически безопасного способа переработки биомассы каталитическое гидрирование природных сахаров, таких как глюкоза, ксилоза и мальтоза, до соответствующих им сахарных спиртов представляет большой интерес для пищевой и медицинской промышленности. Полиольные продукты находят универсальное применение не только в качестве альтернативы низкокалорийным подсластителям, но также и в качестве фармацевтических промежуточных продуктов [1-4]. Селективный синтез мальтита является сложной задачей, поскольку гликозидная связь углеводов, как правило, является нестабильной в кислых или термических условиях, что приводит к легкому гидролизу с получением нежелательной глюкозы или ее гидрогенизированных продуктов [4, 5]. Обычно используемые никелевые катализаторы обладают высокой селективностью. Однако основной проблемой катализаторов этого типа является выщелачивание никеля и быстрая дезактивация катализатора [2, 3, 6]. Ru является более дорогим по сравнению с Ni, поэтому для того, чтобы его можно было использовать в промышленности, он должен обеспечивать гораздо более высокие выходы мальтита и более высокую селективность процесса [5, 7]. В настоящее время, бифункциональным катализаторам, состоящим из металлсодержащих наночастиц и цеолитных носителей, уделяется значительное внимание благодаря их превосходным каталитическим свойствам в многочисленных реакциях, включая переработку биомассы [8].

В данной работе представлены основные подходы к получению наночастиц рутения в цеолитах (HBeta, HY, HMordenite, HZSM-5), концентрируясь на методах, которые обеспечивают наилучшее взаимодействие (синергию) между металлическими и кислотными центрами, что обычно достигается для небольших наночастиц, хорошо распределенных по цеолиту. Представлены исследования по модификации цеолитов для корректировки их морфологии, включая создание многочисленных дефектов для улавливания наночастиц и спроектированную иерархическую пористость для улучшения массопереноса. Полученные рутений содержащие каталитические системы на основе цеолитов показали высокие значения активности и селективности по отношению к мальтиту в достаточно мягких условиях гидрирования мальтозы. Методами низкотемпературной адсорбции азота, РФЭС, ПЭМ и РЭМ определен состав и морфология поверхности синтезированных композитов. На примере наиболее активной

системы Ru/HZSM-5(40) установлено, что активная фаза представлена наночастицами диоксида рутения на поверхности цеолитной структуры.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 23-79-00009.

Литература:

[1] Rice, T.; Zannini, E. K.; K Arendt, E.; Coffey, A. // Crit Rev. Food Sci. 2020, *60*, 2034−2051.
[2] Sho Yamaguchi, et.al //ACS Sustainable Chem. Eng. 2021, 9, 6347−6354.
[3] Haoan Fan, et.al // Ind. Eng. Chem. Res. 2023, 62, 15395−15405.
[4] Besson, M.; Gallezot, P.; Pinel, C. //Chem. Rev. 2014, 114, 1827−1870.
[5] Sulman, E. M.; et.al // Chem. Eng. J. 2015, 282, 37−44.
[6] Qin, L.; et.al // Appl. Surf. Sci. 2022, 587, 152849.
[7] Bonnin, I.; et.al // ACS Sustain. Chem. Eng. 2021, *9*, 9240−9247.
[8] Matveeva, V.G.; Bronstein, L.M. //Nanomaterials 2023, 13, 2274.

СД-4-44

Иерархические пористые материалы на основе металлорганических координационных полимеров для сорбции и фотокаталитического окисления органических загрязнителей

Мацкан П.А., Евдокимова Е.В., Мамонтов Г.В.
Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия
pmackan2002@gmail.com

Пористые материалы находят свое применение во многих областях промышленности, особенно важную роль они играют в сорбции и катализе, как для очистки окружающей среды от различных загрязнителей, так и для получения и извлечения ценных продуктов. Классические пористые материалы, такие как оксид алюминия, силикагель, углеродные материалы, и др., обычно представляют собой аморфные пористые твердые тела с неопределенной структурой и сложно регулируемыми размерами и геометрией пор.

Металлорганические координационные полимеры (МОКП) отличаются от классических пористых сорбентов и катализаторов гибридной органической-неорганической структурой, широко варьируемой путем выбора предшественников металла, органических линкеров и модифицированием. Высокая удельная поверхность (1000-3000 $м^2/г$) и однородностью пористой структуры обеспечивают высокую адсорбционную способность и селективность МОКП. Однако, несмотря на вышеуказанные преимущества, микропористость МОКП препятствует массопереносу и ограничивает использование МОКП в процессах с участием крупных молекул, а сложность формования ограничивают их применение в промышленности.

Одним из путей решения этих проблем является создание композитных иерархических пористых материалов, в которых МОКП физически или химически связаны с твердой поверхностью первичного носителя – оксида кремния, углеродных волокон, различных натуральных и синтетических тканей, и т.д. Разработка композитных материалов позволяет не только сохранить функцию микропор МОКП, но и минимизировать диффузионные ограничения при транспорте крупноразмерных молекул. Особенно интересны системы, образованные комбинацией МОКП с природными материалами. Диатомит представляет собой оксидокремнивую осадочную породу, сформированную остатками панцирей диатомовых водорослей. Уникальная мезо-макропористая структура диатомового панциря обеспечивает транспорт реагентов внутрь материала, проникновение света в его объём и увеличивает степень использования поверхности, что в совокупности определяет высокую эффективность фотосинтеза и других процессов в диатомовых водорослях. Это преимущество может быть использовано в применении материалов на основе диатомита для фотокаталитических жидкофазных процессов.

СД-4-44

В данной работе исследованы различные подходы к синтезу и их влияние на структуру получаемых композитных иерархических пористых материалов. Материалы на основе металлорганического координационного полимера MIL-100(Fe) и диатомита были получены путем сборки MIL-100(Fe) на поверхности диатомита как из его примесных ионов Fe, так из дополнительно введенного нитрата железа (*рис. 1а*). Комплексом физико-химических методов (низкотемпературно-температурная адсорбция-десорбция азота, РФА, ИК-спектроскопия, СЭМ, синхронный термический анализ и др.) показано, что полученные композиты представляют собой наночастицы MIL-100(Fe) размером 5-20 нм, стабилизированные на поверхности диатомита, имеют удельную поверхность до 441 $м^2/г$ и характеризуются иерархической пористой структурой, представленной микро- и узкими мезопорами MIL-100(Fe) и широкими мезо- и макропорами исходного диатомита. Результаты исследования каталитической активности в реакции разложения фенола в присутствии пероксида водорода (Фентон процесс) показали что, композиты характеризуются относительно высокой активностью, обусловленной Fe-содержащими центрами MIL-100(Fe) (*рис. 1б*).

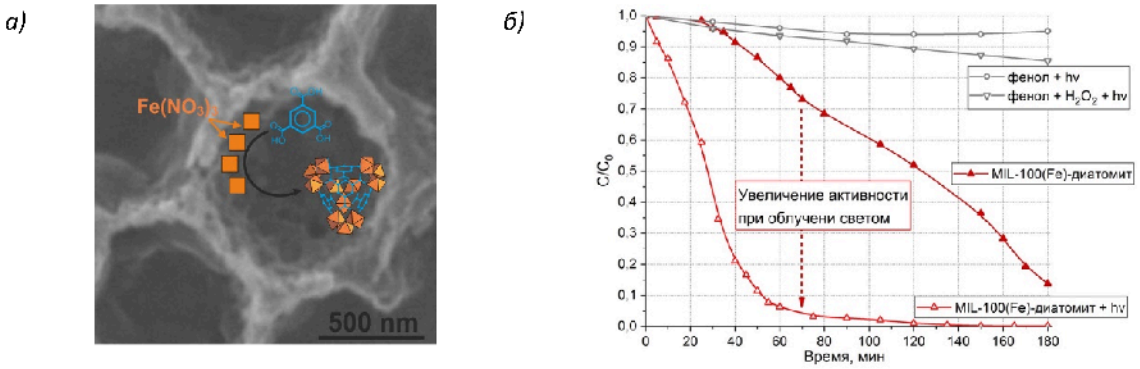


Рис. 1. Схема синтеза композитов MIL-100(Fe)/диатомит (а); кинетические кривые каталитического и фотокаталитического окисления фенола при соотношении фенол : H_2O_2 = 1 : 100 (б)

При дополнительном облучении катализатора светом в видимом диапазоне активность резко увеличивается, что указывает на проявление композитами не только каталитической, но и фотокаталитической активности. При этом важно отметить, что активность полученных композитов в фоторазложении фенола (фото-Фентон процесс) оказалась даже выше, чем активность образца массивного MIL-100(Fe), что связано как со стабилизацией частиц MIL-100(Fe) в композитах в виде наночастиц (снижение диффузионных затруднений и увеличение вклада внешней поверхности частиц), так и с иерархической пористой структурой. Таким образом, комбинирование диатомита и МОКП позволяет получать новые иерархические композиты с высокой каталитической и фотокаталитической активностью в разложении органических загрязнителей.

Благодарности: Работы выполнены при финансовой поддержке государственного задания Минобрнауки РФ (проект FSWM-2025-0013).

СД-4-45

Индий-циркониевые оксидные катализаторы гидрирования диоксида углерода в метанол: влияние добавок к носителю

Машкин М.Ю.[1,2], Баткин А.М.[2], Фёдорова А.А.[1], Кустов А.Л.[1,2]
1 – МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
2 – ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия
mikhail.y.mashkin@gmail.com

Техногенные выбросы углекислого газа значительно возросли за последние десятилетия, что является негативным фактором с точки зрения экологического эффекта: поскольку диоксид углерода является парниковым газом, ему приписывается значительный вклад в процессы глобального потепления [1]. Большой объем атмосферных выбросов является следствием малой вовлеченности углекислого газа в процессы химической переработки. Одним из путей такой переработки является его каталитическое гидрирование: таким образом можно получать ряд более ценных соединений, среди которых метанол, метан, монооксид углерода, высшие спирты, высшие углеводороды и другие продукты. Данная работа направлена на исследование катализаторов превращения CO_2 в метанол.

Цель работы состояла в синтезе и исследовании катализаторов состава 5 масс. % $In_2O_3/ZrO_2(X)$, где *X* — добавки оксидов кремния, лантана, иттрия, титана и вольфрама. В качестве носителя использовали серию коммерчески доступных носителей. Катализаторы готовили методом пропитки по влагоемкости раствором нитрата индия (III) с последующей сушкой и отжигом при температуре 350 °C в течение 4 часов. Полученные системы исследовали методами низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, РФА, ИК СДО с CO и CO_2 в качестве тестовых молекул, СЭМ-РСМА, ПЭМ, РФЭС, а также тестировали в реакции гидрирования CO_2 при 50 бар, CO_2/H_2 = 1:3.

Полученные катализаторы обладают большими площадями поверхности 80–180 $м^2г^{-1}$ при мезопористости 0.18–0.28 $см^3г^{-1}$, содержание микропор оказалось незначительным. По результатам РФА, образцы с добавками оксидов Si, La, Y, W представлены единственной кристаллической фазой тетрагонального ZrO_2, а в случае добавки оксида титана — двумя фазами: моноклинного ZrO_2 и анатаза. Образец без добавок оказался аморфным. В ИК СДО наблюдаются значительные различия в интенсивности полос CO и CO_2 для различных образцов, что связано с введением модификаторов в состав носителя. Результаты каталитических измерений приведены на рис. 1. Наиболее активный образец с добавкой оксида титана обладает низкой селективностью по метанолу. Наиболее селективными образцами оказались те, к носителю которых были добавлены основные или нейтральные модификаторы (La, Y, Si). На рис. 2 приведена корреляция между интенсивностью полос CO и CO_2 и каталитическими свойствами полученных систем. Интенсивность полосы CO_2 и производительность катализатора по метанолу коррелируют противоположным

образом: чем больше одна величина, тем меньше другая. Для полосы CO зависимость такая же, но влияние оказывается на селективность по метанолу. Такое поведение может быть связано соотношением адсорбированных газов на поверхности. Максимум селективности и производительности по метанолу наблюдался при концентрации кислородных дефектов на уровне 7 % по данным РФЭС.

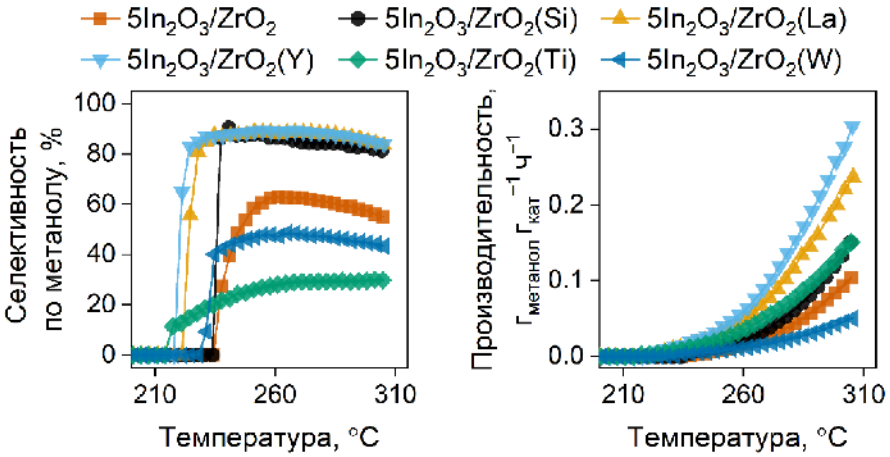


Рис. 1. Каталитические свойства полученных образцов

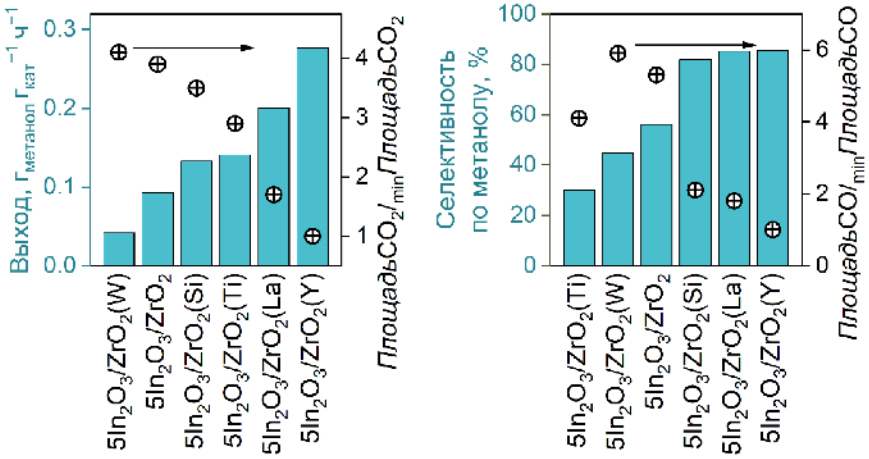


Рис. 2. Корреляция между каталитическими свойствами и интенсивностью полос в спектрах ИК СДО

Наиболее производительным и селективным по метанолу оказался образец с добавкой оксида иттрия, достигнута производительность до 0.33 $г_{метанола}\, г_{кат}^{-1}\, ч^{-1}$ при селективности 85 % при 300 °C. Общей закономерностью для исследованных добавок является зависимость каталитических свойств от интенсивности полос CO и CO_2, по-видимому, связанной со стехиометрией адсорбции. Кислотные добавки (Ti, W) обеспечивают ускорение процессов образования CO и CH_4, а основные (La, Y) приводят к подавлению этих процессов, что положительно сказывается на селективности по метанолу.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант no. 23-73-30007).

Литература:

[1] Liu Z. et al. // Nature Communications. 2020. Vol. 11. № 1. P. 5172.

СД-4-46

Композитные платиновые электрокатализаторы состава $Pt/SiO_2/C$ для топливного элемента с протонообменной мембраной

Меншарапов Р.М.[1], Спасов Д.Д.[1,2], Иванова Н.А.[1], Фатеев В.Н.[1]
1 – Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Москва, Россия
2 – Национальный исследовательский университет "МЭИ", Москва, Россия
ruslan.mensharapov@gmail.com

Расширение диапазона условий эксплуатации и повышение долговечности топливных элементов с протонообменной мембраной (ПОМТЭ) являются актуальными задачами, решение которых позволит значительно увеличить степень внедрения данных устройств в системы генерации электроэнергии с нулевой эмиссией CO_2. К основным условиям, определяющим выходные характеристики ПОМТЭ, срок его службы и стабильность работы относятся влажность входящих реагентов и температура среды. Одним из перспективных методов расширения допустимых условий работы ПОМТЭ является использование композитных электрокатализаторов, в частности, модифицированных наночастицами диоксида кремния [1,2].

В рамках данной работы были синтезированы электрокатализаторы состава $Pt^x/SiO_2{}^y/C$, где x и y – массовое содержание платины и диоксида кремния, соответственно, C – сажа марки Vulcan XC-72. Для исследования структуры электрокатализаторов были получены микрофотографии электронной микроскопии и проведен элементный анализ методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, в соответствии с которым концентрация SiO_2 в образцах составила 3 и 7 мас. %, Pt – 20 мас. %. На основании микрофотографий было определено распределение частиц Pt по размеру, согласно которому образцы $Pt^{20}/SiO_2{}^y/C$ обладают меньшим средним размером частиц (2.3 – 2.5 нм) в сравнении со стандартным электрокатализатором Pt^{20}/C (2.8 нм).

Для уточнения атомной структуры наночастиц электрокатализаторов были проведены измерения методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) и рентгеноабсорбционной спектроскопии (EXAFS), результаты которой представлены на рисунке 1а и 1б, соответственно. Согласно полученным данным композитные образцы демонстрирую большую степень восстановления платины, что свидетельствует о влиянии частиц SiO_2 на структуру наночастиц Pt.

Для исследования электрохимических свойств электрокатализаторов методом вращающегося дискового электрода (ВДЭ) были определены значения активности в реакции восстановления кислорода (РВК). При комнатной температуре величины удельной активности составили 0.22, 0.17 и 0.15 для образцов Pt^{20}/C, $Pt^{20}/SiO_2{}^3/C$ и $Pt^{20}/SiO_2{}^7/C$, соответственно. Получено, что увеличение концентрации модификатора

приводит к снижению активности в РВК в результате частичного блокирования переноса электронов наночастицами SiO_2.

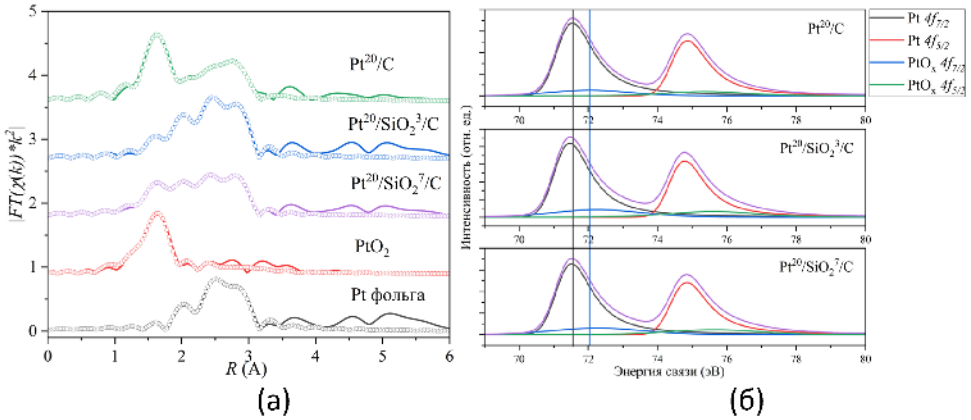


Рис. 1. Модуль Фурье-преобразования EXAFS спектра образцов Pt фольги, PtO_2, Pt^{20}/C, $Pt^{20}/SiO_2{}^3/C$ и $Pt^{20}/SiO_2{}^7/C$ (Pt-L_3 край) (а) и XPS спектры в области пиков Pt (б)

Для исследования возможности применения композитных электрокатализаторов в широком диапазоне температур, измерения методом ВДЭ провдили в интервале 1 – 50 °C, согласно методике, описанной в работе [3]. На рисунке 2 изображены графики в координатах Аррениуса. Значения энергий активации составили 25 ± 1, 33 ± 2 и 35 ± 1 кДж·моль$^{-1}$ для Pt^{20}/C, $Pt^{20}/SiO_2{}^3/C$ и $Pt^{20}/SiO_2{}^7/C$, соответственно. Таким образом, композитные электрокатализаторы проявляют большую степень зависимости активности в РВК от температуры.

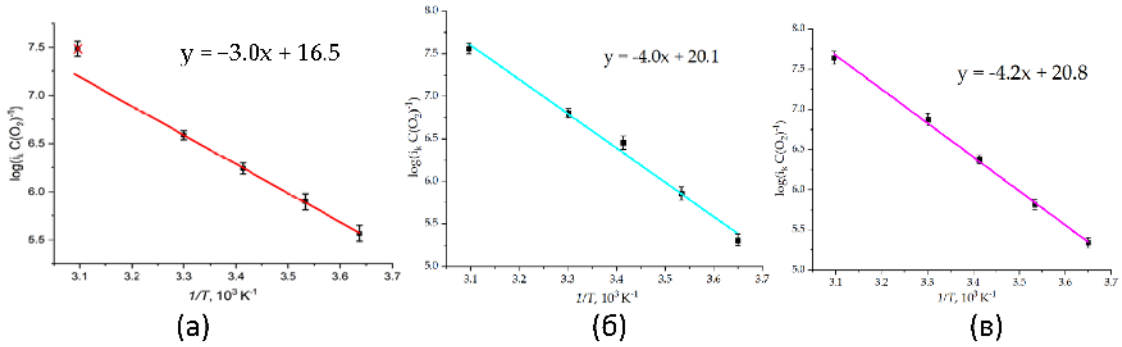


Рис. 2. Графическая форма уравнения Аррениуса для РВК в 0.1 М $HClO_4$ для образцов Pt^{20}/C (а) $Pt^{20}/SiO_2{}^3/C$ (б) $Pt^{20}/SiO_2{}^7/C$ (в).

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания Национального исследовательского центра «Курчатовский институт».

Литература:

[1] Angayarkanni R. et al. Self-humidified operation of a PEM fuel cell using a novel silica composite coating method // International Journal of Hydrogen Energy. 2022. Vol. 47, № 7. P. 4827–4837.
[2] Spasov D.D. et al. Nanostructured Pt20/SiO2x/C Electrocatalysts for Water-Balance Stabilization in a Proton Exchange Membrane Fuel Cell // Nanotechnol Russia. 2022. Vol. 17, № 3. P. 320–327.
[3] Mensharapov R.M. et al. Carbon-Supported Pt-SnO2 Catalysts for Oxygen Reduction Reaction over a Wide Temperature Range: Rotating Disk Electrode Study // Catalysts. 2021. Vol. 11, № 12. P. 1469.

СД-4-47

Восстановительное каталитическое фракционирование – перспективный метод комплексной переработки древесины в жидкие биотоплива и другие ценные продукты

Мирошникова А.В.[1,2], Ли Сяоминь[2], Кузнецов Б.Н.[1,2], Таран О.П.[1,2]
1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
1 – Институт химии и химической технологии СО РАН ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Российская Федерация
2 – Сибирский федеральный университет, Красноярск, Российская Федерация
Miroshnikova35@gmail.com

Древесная биомасса представляет собой альтернативу традиционному нефтяному сырью для производства различных химических веществ, а процесс восстановительного каталитического фракционирования (ВКФ) - перспективный подход для её комплексной переработки. Данный процесс позволяет одновременно получать мономеры из лигнина и целлюлозный продукт. Твёрдые катализаторы на основе металлов платиновой группы (Pd, Ru, Pt), закрепленных на устойчивых носителях позволяют интенсифицировать деполимеризацию лигнина, что существенно увеличивает выход жидких продуктов и мономерных метоксифенолов.

Были установлены оптимальные условия процесса ВКФ (250 °C, 3 ч, начальное давление H_2 4 МПа) [1].

Для замены дорогих Ru, Pt, Pd-содержащих катализаторов, в процессе ВКФ древесиной биомассы впервые предложено использовать коррозийно-устойчивый в кислой среде катализатор $NiCuMo/SiO_2$, разработанный для гидродеоксигенирования бионефти [2]. В присутствии этого катализатора в процессе ВКФ древесины пихты выход метоксифенолов возрос с 10 до 37 мас.%, что сопоставимо с результатами, полученным при ВКФ древесины ели с катализатором Ru/C (36 мас.%). Содержание целлюлозы в твердом продукте процесса ВКФ древесины пихты с катализаторами $NiCuMo/SiO_2$, Ru/C, и Pt/ZrO_2 составляет 73, 70 и 77 мас. % соответственно.

Таким образом было продемонстрировано, что из древесной биомассы методом восстановительного каталитического фракционирования могут быть получены высокие выходы мономеров и целлюлозных продуктов, с использованием катализатора, не содержащего дорогих благородных металлов.

Литература:

[1] Taran, O.P., Miroshnikova, A.V., Baryshnikov, S.V., Kazachenko, A.S., Skripnikov, A.M., Sychev, V.V., Malyar, Y.N., Kuznetsov, B.N. // Catalysts. 2022. V. 12, P. 1384.
[2] Kuznetsov, B.N., Miroshnikova, A.V., Kazachenko, A.S., Baryshnikov, S.V., Malyar, Y.N., Yakovlev, V.A., Skripnikov, A.M., Fetisova, O.Y.; Xu, Y.; Taran, O.P.// Catalysts. 2023. V. 13. P. 413.

СД-4-48

Структура и каталитические свойства медно-золотых наночастиц с высоким покрытием CO и O

Михайлова А.А.[1], Мальцев А.П.[1], Мендес П.К.Д.[2], Самудио Ф.Б.[2], Оганов А.Р.[1], Козлов С.М.[2]

1 – Сколковский институт науки и технологий, Москва, Российская Федерация

2 – Кафедра химической и биомолекулярной инженерии, Факультет инженерии, Национальный университет Сингапура, 119260, Сингапур

Anastasiia.Mikhailova@skoltech.ru

Каталитическое окисление оксида углерода имеет экологическое значение из-за преобразования токсичного CO в нетоксичный диоксид углерода. В настоящее время благородные металлы преимущественно используются в качестве эффективных катализаторов из-за их исключительной активности и надежности в течение нескольких каталитических циклов [1]. Несмотря на их эффективность, высокая стоимость этих материалов вызвала интерес к выявлению более экономически эффективных альтернатив, таких как медь [2]. Однако основным ограничением его использования является активное окисление самой меди, которое можно уменьшить путем легирования благородными элементами [3]. Экспериментальные исследования каталитических свойств на уровне частиц остаются сложными. Поэтому существует необходимость в использовании теоретических методов. Теория функционала плотности (DFT), хотя и обеспечивает требуемую точность, влечет за собой высокие затраты при моделировании этих систем в реалистичных условиях. Это ограничение можно устранить путем комбинирования машинного обучения с DFT, тем самым сохраняя качество вычислений и оптимизируя потребление ресурсов.

В этом исследовании были получены структуры наночастиц Cu_nAu_m ($n + m = 79$), с соотношением Cu:Au приблизительно 3:1, 1:1 и 1:3, с использованием эволюционного алгоритма USPEX [4]. Мы провели исследование изменений энергии адсорбции при высоком покрытии CO_x и O_x ($1 \le x \le 75$) с использованием межатомного потенциала машинного обучения (MLIP) в сочетании с методами DFT. Релаксации структуры с использованием MLIP были выполнены с использованием кода LAMMPS [5]. Локальные минимумы были доказаны отсутствием мнимых колебательных частот. Вибрационный анализ был выполнен с использованием пакета Phonopy [6].

Результаты исследования показывают, что Cu и Cu-содержащие сайты связываются с O и CO сильнее по сравнению с Au сайтами на всех кластерах. CO обычно адсорбируется на сайтах с низкой координацией по сравнению с O, который предпочитает сайты с высокой координацией. Для различных составов Cu-Au наблюдаются колебания энергий адсорбции как CO, так и O в зависимости от геометрии и химической природы сайтов адсорбции, и демонстрируются сходства. Чтобы исследовать свойства кластеров при высоких покрытиях CO и O, мы предсказали структуры с увеличением числа CO и O на

поверхности от 1 до 75. Изобилие CO в реакционной среде увеличивает подвижность атомов металлов, вызывая деформации кластеров. Что касается атома кислорода, то при увеличении его концентрации, наблюдаются внедрение атомов O между атомами металла, разрывая связи металл-металл, что приводит к значительной реконструкции частицы.

Как обсуждалось выше, кластеры, богатые медью, обладают высокой реакционной способностью как для адсорбции CO, так и для адсорбции O. Это делает их более восприимчивы к отравлению CO и окислению во время каталитических реакций. Результаты анализа показывают, что составы с соотношениями 1:1 и 1:3 с четырьмя атомами меди на поверхности демонстрируют сопоставимые адсорбционные характеристики, которые близки к характеристикам конфигураций, богатых медью, хотя связи адсорбатов с поверхностью немного слабее. Это наблюдение приводит к гипотезе о том, что конфигурации с умеренным присутствием меди на поверхности могут эффективно опосредовать конкурентную адсорбцию CO и O, а применение таких композиций в качестве катализаторов может быть эффективным с точки зрения как окисления, так и минимизации отравления CO.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 19-72-30043.

Литература:

[1] Meyer R., Lemire C., Shaikhutdinov Sh.K., Freund H.-J. // *Gold Bulletin*. 2004. T. 37. C. 72–124.
[2] Kim J.J., Summers D.P., Frese K.W. // *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 1988. T. 245. C. 223–244.
[3] Ferrando R., Jellinek J., Johnston R.L. // *Chemical Reviews*. 2008. T. 108. C. 845–910.
[4] Oganov A.R., Glass C.W. // *The Journal of Chemical Physics*. 2006. T. 124. C. 244704.
[5] Plimpton S. // *Journal of Computational Physics*. 1995. T. 117. C. 1–19.
[6] Togo A, Tanaka I. // *Scripta Materialia* .2008. T. 108. C. 1–5.

СД-4-49

Разработка катализаторов окисления летучих органических соединений на основе CeO_2-Fe_2O_3@SBA-15

Михеева Н.Н., Мамонтов Г.В.
Томский государственный университет, Томск, Россия
natltiv93@yandex.ru

С ростом и развитием промышленности проблема загрязнения воздуха летучими органическим соединениями (ЛОС) становится все более актуальной [1]. Одним из наиболее эффективных методов борьбы с выбросами ЛОС в воздух является их каталитическое окисление до CO_2 и воды. Большой интерес в качестве катализаторов окисления ЛОС представляют системы на основе оксидов переходных металлов (железа, церия и др.), нанесенных на инертный носитель, такой как SiO_2, обеспечивающий развитую пористую структуру.

В большинстве случаев для синтеза таких катализаторов предварительно приготовленный носитель пропитывают раствором предшественников активных компонентов, а затем подвергают термической обработке. В нашей работе в качестве предшественника первичного носителя использовалась гибридная система Pluronic@SBA-15, представляющая собой промежуточный продукт синтеза SBA-15, содержащий в пористом пространстве триблоксополимер этиленгликоля и пропилентгликоля Pluronic P123 [4]. Оксиды церия и железа были нанесены методом пропитки гибрида Pluronic@SBA-15 с использованием $Ce(NO_3)_3$ и $Fe(NO_3)_3$ в качестве предшественников (суммарное содержание 8 мас. %). На полученные образцы и SBA-15 методом пропитки по влагоемкости также были нанесены Pt и Ag (суммарное содержание 2 мас. %).

Методом низкотемпературной адсорбции азота получено (рис. 1а и таблицы 1), что все образцы имеют схожую пористую структуру: узкое распределение пор по размерам (6-8 нм) и высокую удельную поверхность (720-760 $м^2/г$). Важно отметить, что при нанесении оксидов таким способом удельная поверхность не снижается относительно образца SBA-15. Полученные данные свидетельствуют о распределении CeO_2 и Fe_2O_3 в виде высокодисперсных частиц, равномерно распределенных в пористом пространстве SBA-15. Такое распределение было достигнуто за счет использования гибридного материала Pluronic@SBA-15, в котором Pluronic P123 внутри пор SBA-15 стабилизирует предшественники оксидов и способствует формированию очень мелких частиц [4]. Методом РФА не удалось зафиксировать Ce- и Fe-содержащих фаз, что подтверждает их стабилизацию в высокодисперсном состоянии (размером менее 3 нм).

На рисунке 1б представлены данные по исследованию каталитической активности полученных образцов в реакции окисления CO. Как видно из данных рисунка синтезированные Ce и Fe-содержащие носители проявляют активность в окислении CO при температуре выше 250°C. При этом полная конверсия CO для CeO_2-содержащих

образцов достигается при температурах 420°C. Добавление Pt приводит к резкому увеличению каталитической активности полученных образцов – начало конверсии CO наблюдается при температурах ниже 0 °C, а полная конверсия достигается при температурах ниже 160 °C.

Таблица 1. Свойства полученных образцов

Образец	S_{BET}, м^2/г	V_{pore}, см^3/г	D_{pore}, нм	S_{micro}, м^2/г	V_{micro}, см^3/г
SBA-15	740	1,034	6,9	120	0,039
CeO2@SBA-15	726	1,005	7,0	133	0,045
Ce3Fe1@SBA-15	723	0,990	6,9	137	0,048
Ce1Fe1@SBA-15	734	1,006	7,0	139	0,048
Ce1Fe3@SBA-15	752	1,036	7,0	136	0,046
Fe2O3@SBA-15	757	1,055	7,0	136	0,047

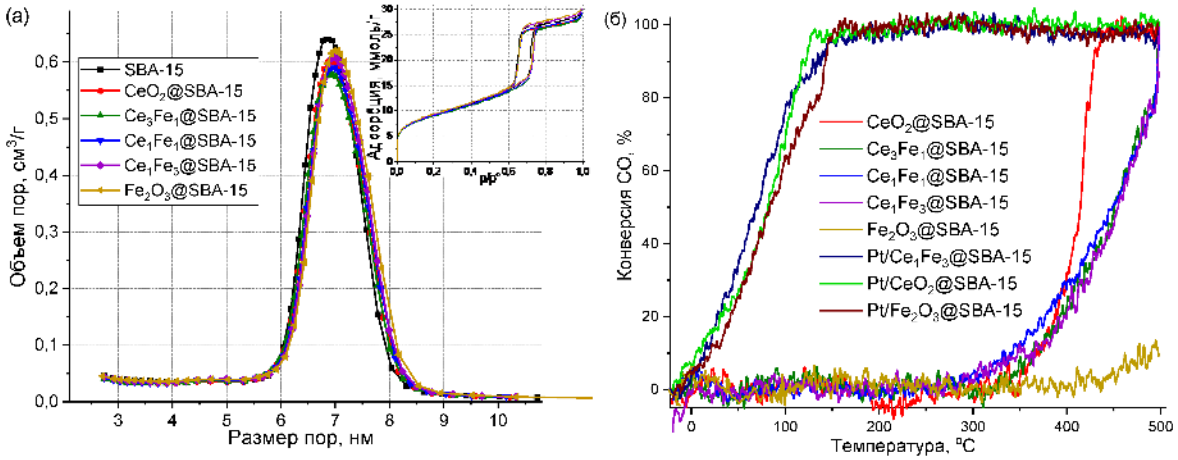


Рис. 1. Изотермы адсорбции-десорбции N_2 и распределения пор по размерам (а), каталитические свойства в реакции окисления CO (б) для полученных образцов

Таким образом, была получена серия CeO_2-Fe_2O_3@SBA-15 носителей с дисперсными равномерно распределенными частицами CeO_2 и Fe_2O_3. Дисперсность частиц оксидов церия и железа, а также взаимодействие CeO_2 и Fe_2O_3 оказывает влияние на окислительно-восстановительные свойства полученных систем, а также влияет на каталитические свойства синтезированных на их основе Pt, Ag и Pt-Ag катализаторов в реакции окисления CO и ЛОС.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 23-73-10152.

Литература:

[1] Torregrosa-Rivero V., Sánchez-Adsuar M. S., Illán-Gómez M. J. // Nanomaterials. 2022. V. 12. №. 2. P. 219
[2] Rodriguez J.A., Grinter D.C., Liu Z., et. al. // Chemical Society Reviews. 2017. V 46. P 1824
[3] Zhou Y. et al. //Chemical Engineering Journal. 2023. V. 475. P. 146198.
[4] Taratayko A. et al. // Catalysis Today. 2021. V. 375. P. 576-584.

СД-4-50

Высокоэффективные иридий содержащие электрокатализаторы для анода электролизёра с протонно обменной мембраной

Могучих Е.А., Павлец А.С., Кожокарь Е.Л., Соловьева А.А., Алексеенко А.А.
Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия
liza.moguchix@mail.ru

Эффективность получения чистого зеленого водорода путем электрохимического разложения воды зависит от электрокатализаторов, на которых протекают реакции выделения водорода и кислорода. Реакция выделения кислорода является анодной реакцией, которая протекает по четырех электронному механизму и имеет высокое перенапряжение. Оксид иридия (IrO_2) является коммерчески доступным электрокатализатром, используемым на аноде электролизёра [1, 2]. Однако высокая стоимость таких материалов препятствует масштабному производству электролизёров и внедрению данной технологии в крупномасштабную инфраструктуру. Одним из путей удешевления катализаторов при сохранении их каталитической активности является легирование иридия более дешевыми металлами (Pt, Ru, Cu, Ni) и дальнейшее управление морфологией поученных систем. Наночастицы на основе Pt и Ir (или Ru) являются лучшими катализаторами для реакции выделения кислорода [3, 4]. Добиться сохранения высокой активности и стабильности Ir и его оксидов можно за счет его взаимодействия с другими металлами, а именно с легирующими добавками. Так, добавка рутения, способствует повышению активности в реакции выделения кислорода. В то же время введение в систему атомов платины, которые менее чувствительны к электрохимическому окислению, может повысить стабильность полученной системы.

В рамках данного исследования были получены иридий содержащие катализаторы, представляющие собой биметаллический **IrPt** и триметаллический **IrPtRu** сплавы методом жидкофазного синтеза. Полученные материалы характеризуются содержанием иридия менее чем 50% (Таблица 1). Для сравнения был выбран коммерческий катализатор, который представляет собой иридиевую чернь.

Изучение активности реакции выделения кислорода проводилось в трех электродной ячейке с использованием вращающегося дискового электрода методом линейной вольтамперометрии. Плотность тока, определенная при потенциалах 1.53 и 1.55В для IrPt материала в 1.9 раза выше коммерческого аналога, а для IrPtRu превышает в 1.6 раза (Таблица 1), что говорит о большей активности материалов в реакции выделения кислорода.

Табл.1 Структурные и электрохимические характеристики иридий содержащих катализаторов

Материал	**Состав**	$i^{1.53}$, **мА/см²**	$i^{1.55}$, **мА/см²**	***Наклон Тафеля, мВ/дек***
Ir	Ir_{100}	*5.4*	*9.6*	*59*
IrPt	$Ir_{44}Pt_{56}$	*10.6*	*18.3*	*45*
IrPtRu	$Ir_{49}Pt_{22}Ru_{29}$	*8.6*	*13.6*	*50*

На рисунке 1 представлены сравнительные гистограммы массовой активности и перенапряжения для всех материалов. При нормировании токов на количество иридия на жлектроде разница между коммерческим материалом и сплавами увеличивается. Значения массовой активности IrPtRu и IrPt материалов превышают коммерческий

аналог в 1.9 и 3.9 раза, соответственно. При увеличении активности материалов наблюдается закономерное падение перенапряжения, что говорит о большей эффективности иридий содержащих катализаторов в реакции выделения кислорода, по сравнению с коммерческим аналогом (Рис. 1).

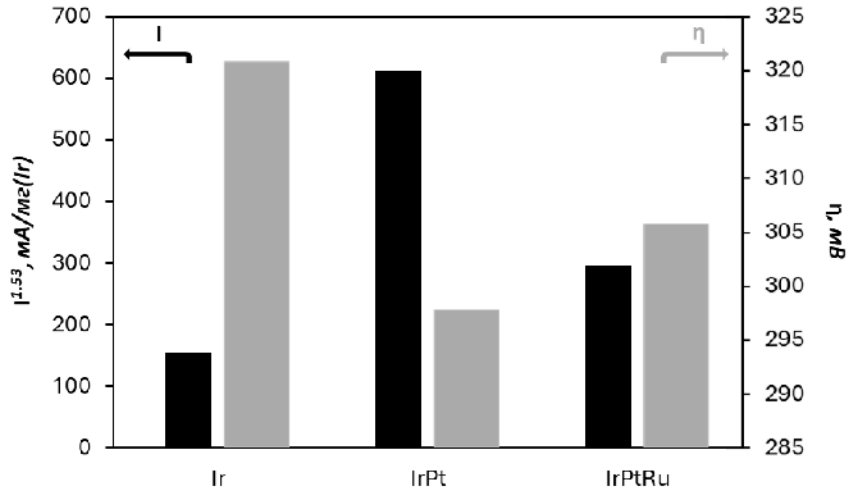


Рис. 1. Гистограммы сравнения масс активности, определенной при потенциале 1.53В и перенапряжения иридийсодержащих электрокатализаторов в реакции выделения кислорода

Таким образом, легирование химически стабильными компонентами, такими как Pt, может быть перспективной стратегией уменьшения растворения электрохимически активного IrOx, что способствует улучшению электрокаталитических характеристик. Однако в случае сплава IrPtRu на стадии активации поверхности катализатора, может происходит растворение рутения, что приводит к реорганизации поверхности наночастиц. Возможно высокое содержание на поверхности Pt может снизить каталитическую активность в выделения кислорода.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 24-79-00280 реализуемого в Южном федеральном университете.

Литература:

[1] Choi S., Jongsik Park J., Mrinal Kanti Kabiraz M.K., Hong Y., Kwon T., Kim T., Oh A., Baik H., Lee M., Paek S.M., Choi S.I., Lee R. // Advanced Functional Materials. 2020. V. 30. P. 2003935.
[2] Oh H.-S. , Nong H. N. , Reier T. , Bergmann A. , Gliech M. , Ferreira de Araújo J. , Willinger E. , Schlögl R. , Teschner D. , Strasser P. '// Journal of the American Chemical Society 2016. V. 138. P. 12552.
[3] Wang P., Zhang X., Zhang J., Wan S., Guo S., Lu G., Yao J., Huang X. // Nature Communications. 2017. V. 8. P. 14580.
[4] Zaman W. Q. , Wang Z. , Sun W. , Zhou Z. , Tariq M. , Cao L. , Gong X.-Q. , Yang J. // ACS Energy Letters. 2017. V. 2. P. 2786.

СД-4-51

Перспективы блочных катализаторов в сильноэкзотермических процессах и новый подход к структурированию на примере кобальтового катализатора синтеза Фишера–Тропша

Мордкович В.З.[1], Горшков А.С.[2], Синева Л.В.[1], Митберг Э.Б.[1], Грязнов К.О.[1]
1 – Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Москва, Троицк, Россия
2 – ООО ИНФРА, Москва, Россия
mordkovich@tisnum.ru

Сильноэкзотермические каталитические процессы предъявляют строгие требования к эффективному отводу тепла из зоны реакции. Для решения этой проблемы применяют различные методы в рамках применения классического неподвижного слоя гранулированного катализатора, а также, где возможно, с применением псевдоожиженного слоя, слурри и других способов организации каталитического процесса. Очевидно привлекательным является структурирование гетерогенного катализатора различными способами, в том числе при использовании микроканальных реакторов [1,2]. Существуют и экзотические разновидности таких реакторов, например, инвертированный микроканальный реактор, в котором катализатор нанесен на наружную поверхность углеродного волокна [3].

Такая конструкция чрезвычайно эффективна в обеспечении теплоотвода, но при этом микроканальные реакторы имеют целый ряд недостатков, осложняющих их масштабное применение, -в связи с чем идет интенсивный поиск других способов структурировать катализаторы сильноэкзотермических процессов используя, например, керамические или металлические пористые материалы или пены в качестве исходного носителя [4-8].

Общим недостатком описанных в литературе технологий является то, что качественный контакт структурированного катализатора со стенкой трубы достигается за счет применения дорогостоящих и трудно воспроизводимых в промышленных условиях технологий. При этом реакторный объем занят в основном неактивной высокотеплопроводной структурой, что снижает производительность объема реакторного пространства.

В настоящей работе представлен новый подход к структурированию, использующий пластические свойства и высокую теплопроводность носителей на основе терморасширенного графита [8]. На Рис.1 показан сформованный блок, состоящий из длинных экструдатов такого катализатора, соединенных в монолит плавким связующим. Блок имеет диаметр немного больше, чем диаметр реактора, и вдвигается в реактор с усилием (с обжимом) образуя прекрасный термический контакт как между экструдатами, так и со стенкой. Такой подход позволяет совместить высокую производительность с объема реакторного пространства и хороший контакт

катализатора со стенкой реакционной трубы, чтобы обеспечить эффективный отвод тепла реакции. Выплавляемая связка удаляется при активации катализатора освобождая систему ориентированных каналов для движения реагентов.

Рис. 1. Блок структурированного катализатора, подготовленный к загрузке в реактор. Красным показан диаметр реактора, в котором блок будет обжиматься

Такой блок обладает высокой теплопроводностью (свыше 8 Вт/(м·К)) и несложен в изготовлении. Сравнительные каталитические испытания в синтезе Фишера–Тропша показали, что реакторы с блочным катализатором показывают результаты, схожие с результатами эксплуатации неподвижного гранулированного слоя при объемных скоростях до 3000 $ч^{-1}$. Парадоксально, что дальнейшее увеличение объемной скорости приводит к снижению селективности у блочного катализатора. Вероятно, это связано с тем, что теплопроводность составляющих блок экструдатов вдоль оси на порядок выше, чем поперек. Для решения этой проблемы мы планируем изменить структуру блока для реакторов большого диаметра за счет, например, изменения расположения и ориентации экструдатов в блоке.

Полученные результаты доказывают применимость структурированного по предлагаемой методике катализатора в трубчатых реакторах разного диаметра, что позволит обеспечить равномерное распределение каталитически активного слоя по длине реактора и его плотное прилегание к стенкам реактора.

Литература:

[1] Rune Myrstad, S. Eri, P. Pfeifer, E. Rytter, Anders Holmén, Catalysis Today 147 (2009) S301–S304.
[2] . Loewert, J. Hoffmann, P. Piermartini, M. Selinsek, R. Dittmeyer, P. Pfeifer, Chemical Engineering & Technology 42 (2019) 2202–2214.
[3] Соломоник И.Г., Грязнов К.О., Пушина Е.А., Приходько С. С., Мордкович В.З., Кинетика и Катализ 63 (2022) 333-348.
[4] K.B. Arcuri, K.L. Agee, M.A. Agee, Patent US6262131B1 (2001).
[5] V. Palma, C. Ruocco, M. Cortese, M. Martino, Catalysts 9 (2019) 991.
[6] L. Fratalocchi, C.G. Visconti, G. Groppi, L. Lietti, E. Tronconi, Chemical Engineering Journal 349 (2018) 829–837.
[7] L. Fratalocchi, G. Groppi, Carlo Giorgio Visconti, Luca Lietti, Enrico Tronconi, Catalysis Today 383 (2022) 15–20.
[8] E. Asalieva, L. Sineva, S. Sinichkina, I. Solomonik, K. Gryaznov, E. Pushina, E. Kulchakovskaya, A. Gorshkov, B. Kulnitskiy, D. Ovsyannikov, S. Zholudev, V. Mordkovich, Applied Catalysis A: General 601 (2020) 117639.

СД-4-52

Получение катализаторов электрохимического восстановления кислорода золь-гель методом с использованием дисперсий молибденовых синей

Мячина М.А., Гаврилова Н.Н., Скудин В.В.
РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
miachina.m.a@muctr.ru

Электрохимические восстановление кислорода является одной из каталитических реакций, протекающих в топливных элементах – перспективных мобильных источниках электричества. Среди предложенных катализаторов данной реакции можно выделить каталитические материалы на основе карбида молибдена, чья каталитическая активность может быт сопоставима с наиболее активным катализатором для этой реакции – платиной [1]. Для получения высокодисперсного карбида молибдена можно использовать золь-гель метод, в котором в качестве прекурсора используются дисперсии молибденовых синей. Целью данной работы являлся синтез нанесенных катализаторов Mo_2C/C с использованием дисперсий молибденовых синей.

В качестве углеродного носителя были использованы многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) различных производителей, а также синтезированные азот-допированные углеродные нанотрубки (N-УНТ). Формирование активного компонента – карбида молибдена, происходило в результате температурной обработки в инертной среде предварительно нанесенных наночастиц молибденовых синей. Содержание активного компонента варьировалось путём изменения концентрации дисперсной фазы дисперсий молибденовых синей. Полученный каталитический материал был охарактеризован с использованием просвечивающей электронной микроскопии (см. рис. 1), низкотемпературной адсорбции азота и рентгенофазового анализа.

Образцы Mo_2C/МУНТ и Mo_2C/N-УНТ были испытаны в реакции электрохимического восстановления кислорода в кислотном и щелочном электролите. Было показано, что наибольшую электрохимическую активность синтезированные материалы проявляют в щелочном электролите.

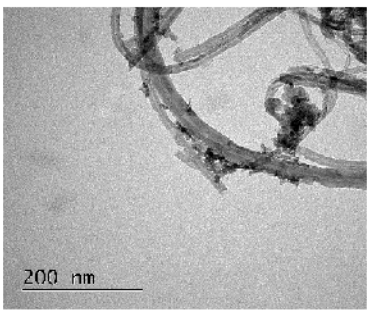


Рис. 1. ПЭМ изображение катализатора Mo_2C/МУНТ

Литература:

[1] R. A., Upadhyay S., Pandey O.P. // International Journal of Hydrogen Energy. 2023. V.48. I. 35. P. 13044-13067

СД-4-53

Исследование влияния условий проведения высокотемпературного синтеза на микроструктуру и электрохимическое поведение PtCo/C электрокатализаторов

Невельская А.К., Гаврилова А.А., Беленов С.В.
Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия
nevelskaya@sfedu.ru

Платиносодержащие электрокатализаторы являются важной частью низкотемпературного топливного элемента [1,2]. Однако само наличие платины в составе катализатора делает производство таких устройств дорогостоящим. Для того чтобы снизить стоимость и повысить каталитическую активность таких систем используют различные подходы, например легирование платины различными d-металлами (Co, Ni, Cu и т.д.) [3,4]. Одним из наиболее простых и хорошо масштабируемых способов синтеза катализаторов с биметаллическими наночастицами является высокотемпературный синтез в восстановительной атмосфере, где в качестве промежуточного компонента используют полученные ранее наночастицы платины на углеродном носителе [5,6]. Однако для получения биметаллических наночастиц с оптимальным размером и высокой степенью сплавления важно как подобрать условия проведения высокотемпературного синтеза, такие как температура, состав газовой атмосферы, длительность, скорость нагрева и охлаждения и т.д., так и выбрать прекурсоры металлов и тип углеродного носителя. В случае синтеза биметаллических наночастиц на основе Pt/C катализаторов необходимо дополнительно учитывать микроструктуру платиновых катализаторов, а именно средний размер и дисперсию размерного распределения наночастиц, равномерность распределения частиц по носителю, загрузку платины в катализаторе.

Так, показано, что PtCo/C катализатор, полученный на основе Pt/C катализатора с равномерным распределением наночастиц платины по поверхности углеродного носителя, обладает более высокими функциональными характеристиками по сравнению с коммерческими платиносодержащими катализаторами. Была установлена зависимость влияния массовой доли Pt/C катализатора на структурные характеристики и электрохимическое поведение полученных PtCo/C катализаторов. Также была определена оптимальная температура проведения синтеза в диапазоне 700–800 ˚C, обеспечивающая наибольшую степень сплавления металлических компонентов без значительного увеличения среднего размера наночастиц.

Таким образом применение высокотемпературного синтеза для получения PtCo/C катализатора является простым и технологичным способом получения материалов, сочетающих пониженное содержание драгоценного металла и обладающих высокими функциональными характеристиками.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 24-79-00279. Место реализации проекта Южный федеральный университет.

Литература:

[1] Zhang X. et al. Recent advances in Pt-based electrocatalysts for PEMFCs // RSC Adv. 2021. Vol. 11. № 22. P. 13316–13328.
[2] Mølmen L. et al. Recent advances in catalyst materials for proton exchange membrane fuel cells // APL Mater. 2021. Vol. 9. № 4. P. 040702.
[3] Wu B. et al. Effects of annealing temperature of PtCu/MWCNT catalysts on their electrocatalytic performance of electrooxidation of methanol // Ionics. 2022. Vol. 28. № 1. P. 369–382.
[4] Xiao F. et al. Impact of Heat Treatment on the Electrochemical Properties of Carbon-Supported Octahedral Pt–Ni Nanoparticles // ACS Catal. American Chemical Society. 2019. Vol. 9. № 12. P. 11189–11198.
[5] Koh S. et al. Effects of Composition and Annealing Conditions on Catalytic Activities of Dealloyed Pt–Cu Nanoparticle Electrocatalysts for PEMFC // J Electrochem Soc. 2008. Vol. 155. № 12. P. B1281.
[6] May Y. et al. Effect of heat treatment temperature on the Pt3Co binary metal catalysts for oxygen reduced reaction and DFT calculations // Journal of Fuel Chemistry and Technology. 2022. Vol. 50. № 1. P. 114–121.

СД-4-54

Микрореакторный синтез наноразмерного магнетита в качестве катализатора реакций аминирования

Николаев Б.П., Покровский М.В.
АО "Технопарк Санкт-Петербурга", Санкт-Петербург, РФ
nikolaevhpb@gmail.com

Проведен синтез магнитных наночастиц оксида железа по реакции двойной преципитации из растворов солей $FeCl_3$, $FeSO_4$, инициируемой водным раствором аммиака. Синтез наночастиц проводили в проточном режиме с использованием микрофлуидной платформы Lonza на базе микрореакторного оборудования Ehrfeld, ФРГ. Температура нуклеации ядер магнетита поддерживалась на уровне 80^0C, время формирования наночастиц в микроканале 1-6 мин. Кинетика образования наноразмерного магнетита удостоверялась in situ по изменению цвета реакционной среды при прохождении микроканала непосредственно в ходе реакции через смотровое сапфировое стекло. Результаты синтеза оптимизированы по выходу и качеству дисперсного состава готового продукта. Проведено сравнение результатов с ранее проведенным синтезом наночастиц магнетита в стационарных условиях. Методами электронной и оптической микроскопии, динамического рассеяния света оценены размерное распределение наночастиц в суспензии. Магнитные центры наночастиц имели состав нанокристаллов магнетита с размером около 8 нм. Стабилизацию суспензии длительного хранения осуществляли формированием защитного декстранового покрытия, что приводило к увеличению эффективного гидродинамического диаметра наночастиц до 100 нм. Методом ЯМР релаксометрии, МРТ и нелинейного магнитного отклика было удостоверено суперпарамагнитное состояние наночастиц Fe_3O_4 [1]. Полученные наноразмерные магнитные дисперсии обнаружили каталитическую активность в реакциях восстановления производных нитробензола до аминофениленов при нормальных условиях.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке АО «Технопарк Санкт-Петербурга». Отдельная благодарность Л.Ю.Яковлевой, И.Н.Воеводиной, Я.Ю.Марченко за помощь в постановке эксперимента.

Литература:

[1] V.A.Ryzhov, I.A.Kiselev, O.P.Smirnov, Yu.P.Chernenkov, V.V.Deriglazov, Ya.Yu.Marchenko, L.Y.Yakovleva, B.P.Nikolaev, Yu.V.Bogachev. Comprehensive characterization of magnetite-based colloid for biomedical applications, Applied Physics A, 125(5): 322

СД-4-55

Металлорганический каркас Zr-UiO-66, модифицированный титаном, как катализатор каскадной конверсии дигидроксиацетона в молочную кислоту

Никулаичев С.Н., Торбина В.В., Водянкина О.В.
Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия
nikulaichev.s.n@gmail.com

Процессы получения ценных продуктов, таких как бифункциональные органические кислоты, при переработке биомассы являются актуальным направлением каталитической химии сегодня. Глицерин является побочным продуктом при производстве биодизеля и представляет собой потенциально недорогое сырье для получения более дорогостоящий продуктов, таких как дигидроксиацетон. Область применения дигидроксиацетона значительно меньше, чем у продукта изомеризации дигидроксиацетона – молочной кислоты [1]. Процесс изомеризации дигидроксиацетона в молочную кислоту вызывает интерес в связи с обширной областью применения данного продукта в пищевой, фармацевтической и косметической промышленности, а также для получения биоразлагаемых полимеров. Однако, этот процесс является сложным, и представляет собой каскадную реакцию, протекающую по многоступенчатому маршруту, включая окислительные и изомеризационные стадии [2]. На первом этапе происходит окисление первичной или вторичной гидроксильной группы с образованием глицеральдегида или дигидроксиацетона (ДГА), соответственно. В присутствии катализатора на основе кислоты Льюиса глицеральдегид быстро превращается в термодинамически более стабильный ДГА. Кислотные центры Льюиса способствуют реакции дегидратации и перегруппировки промежуточных продуктов для эффективного получения молочной кислоты. Таким образом, соответствующие активные центры играют ключевую роль в селективном превращении глицерина в молочную кислоту.

Целью данной работы является поиск путей управления кислотными центрами Льюиса путем частичного замещения атомов Zr на атомы Ti в структуре пористого координационного полимера UiO-66 для повышения эффективности превращения ДГА в молочную кислоту.

Синтез Ti-UiO-66 проводился в сольвотермических условиях в автоклаве из нержавеющей стали с тефлоновым покрытием, по методике, аналогичной описанной в [3] с заменой необходимого количества $Zr(NO_3)_2{\cdot}2H_2O$ на $C_{10}H_{10}TiCl_2$. Полученные материалы были охарактеризованы методами РФА, низкотемпературной адсорбции N_2, комбинационного рассеяния света, ИК спектроскопии, растровой электронной микроскопии. Каталитические эксперименты проводили в термостатируемом реакторе Parr. 30 мл водного раствора ДГА (0.3 М) и 250 мг катализатора выдерживали при

температуре 100 °C при интенсивном перемешивании в течение 4-х часов. Реакционную смесь после отделения катализатора анализировали методом ВЭЖХ.

По результатам РЭМ и РФлА анализа во всех образцах мольное соотношение Zr/Ti близко к теоретическому (Таблица 1), а металлы распределены в большинстве частиц однородно. Кристаллическая структура Ti-содержащих образцов также соответствует фазе UiO-66. Примесей кристаллических фаз диоксида титана не обнаружено даже при высокой загрузке титана. При введении титана используемым методом происходит незначительное снижение удельной поверхности и пористости UiO-66.

Таблица 1 – Содержание титана в образцах Ti-Zr-UiO-66

Образец	**Содержание Ti от общего количества металла, мол. %**		
	Номинальное	**РФлА**	**РЭМ**
Ti-UiO-66-5	5	4,5	4,9
Ti-UiO-66-10	10	9,6	10,2
Ti-UiO-66-33	33	32,5	34,9

В то же время введение Ti в Zr-UiO-66 привело к значительному увеличению селективности по молочной кислоте (Таблица 2).

Таблица 2 – Каталитические свойства образцов МОКП Ti-UiO-66 в сравнении с немодифицированным образцом UiO-66

Образец	**Содер-ние Ti, мол. %**	**Конверсия, мол.%**	**Селективность, % мол.**				
			МК	**МГО**	**Мур.К.**	**Укс.К.**	**МК+МГО**
UiO-66	0	51	43.1	11.6	2.1	4.5	54.7
Ti-UiO-66-5	4,5	50	49.4	24.4	0.1	13.2	70.8
Ti-UiO-66-10	9,6	51	48.4	18.2	0.1	12.2	66.7
Ti-UiO-66-33	32,5	50	63.0	26.2	0.1	14.4	89.2
Холостой	-	11,7	8,5	70,9	0	0	79,5

Условия катализа: C(ДГА) – 0.3 М, m(катализатора) – 0.25 г, t – 4 ч, T – 100 °C
МК - молочная кислота, МГО - метилглиоксаль, Мур.К. - муравьиная кислота, Укс.К. - уксусная кислота

В докладе будет также обсуждено влияние условий синтеза Ti-модифицированных МОКП, а также новые подходы к их применению для решения экологических задач и фотосинтеза.

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

Литература:

[1] Wang K. et al. Biomass valorization via electrocatalytic carbon–carbon bond cleavage //Journal of Energy Chemistry. – 2024.
[2] Rahaman M. S. et al. Aluminum-based Metal-Organic Framework as Water-tolerant Lewis Acid Catalyst for Selective Dihydroxyacetone Isomerization to Lactic Acid //ChemCatChem. – 2022. – Т. 14. – №. 4. – С. e202101756.
[3] V.V. Torbina et al., Catal. Today. 333 (2019) 47.

СД-4-56

Как повысить селективность катализатора на основе PdAg наночастиц при гидрировании 2-метил-3-бутин-2-ола: влияние состава наночастиц

Охлопкова Л.Б., Хайрулин С.Р.
Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
mila65@catalysis.ru

Алкенолы являются наиболее важными промышленными продуктами фармацевтической и парфюмерной промышленности, в основном используются для производства витаминов и производятся путем селективного гидрирования соответствующего алкинового спирта. Ежегодно во всем мире производится более 140 000 тонн витамина Е, при этом исходным веществом является 2-метил-3-бутен-2-ол [1]. Линалоол является основным компонентом эфирных масел, таких как мята, базилик, лаванда, тимьян и кориандр [2]. Добавкой к спиртосодержащим дезинфицирующим средствам являются небольшие количества 3-гексенола с запахом зеленых растений [3]. Биметаллическая композиция Pd–Ag является эффективным катализатором селективного гидрирования концевых и внутренних алкинов [4]. Полезной стратегией приготовления катализаторов является расположение атомов металла внутри «моноатомных» сплавных катализаторов, поскольку внутри таких катализаторов на основе твердых растворов реализуется изоляция атомов на поверхности. Одним из методов управления составом активных центров и каталитических явлений твёрдых растворов является выбор правильного соотношения компонентов. В настоящей работе мы сообщаем о результатах разработки стабильной и высокоселективной каталитической системы полугидрирования 2-метил-3-бутин-2-ола. Коллоидный метод синтеза наночастиц Pd_xAg_{1-x} с контролируемым размером и составом позволил нам установить корреляцию физико-химических свойств образцов с каталитическими характеристиками с помощью методов РФА и РФЭС.

Коллоидным методом была получена серия наночастиц Pd и биметаллических Pd-Ag с широким диапазоном мольных соотношений Pd/M (9, 2.0, 1, 0.5). Средний размер частиц находился в диапозоне от 5 до 9 нм. По мере увеличения соотношения Pd/Ag наблюдается тенденция к образованию мелких кристаллитов. Данные РФА и РФЭС согласуются с формированием сплава. Встраивание в матрицу и восстановление при 200°C способствует спеканию биметаллических наночастиц до размера 10 нм. Для исследования активности образцов в микрокапиллярном реакторе коллоиды $Pd_{1-x}Ag_x$ были внедрены в золь TiO_2 и нанесены на внутреннюю поверхность кварцевого микрокапилляра. Добавление серебра улучшало селективность алкенолов при изменении от $0.1<x<0.5$, но снижало активность и селективность катализатора при соотношении x= 0.5. Поверхностная сегрегация Pd была продемонстрирована для $PdAg/TiO_2$ при реакции с H_2 в реакционном растворе. Показано увеличение селективности алкенолов для биметаллического $Pd_{0.5}Ag_{0.5}/TiO_2$ (S=98%) по сравнению с

монометаллическим Pd/TiO_2 (S=93 %) при конверсии ≥99% и стабильной активности в течение 112 ч. Этот результат объясняется разбавлением палладиевых активных центров Ag и модификацией электронных свойств Pd. Оптимизированное каталитическое покрытие продемонстрировало высокую стабильность с незначительным снижением селективности при длительных испытаниях в течение 112 часов и при обработке в водороде при 300˚C (рис. 1). Разработанное каталитическое покрытие пригодно для промышленного селективного полугидрирования алкинолов при производстве витаминов и продуктов тонкой химии в микрокапиллярном реакторе.

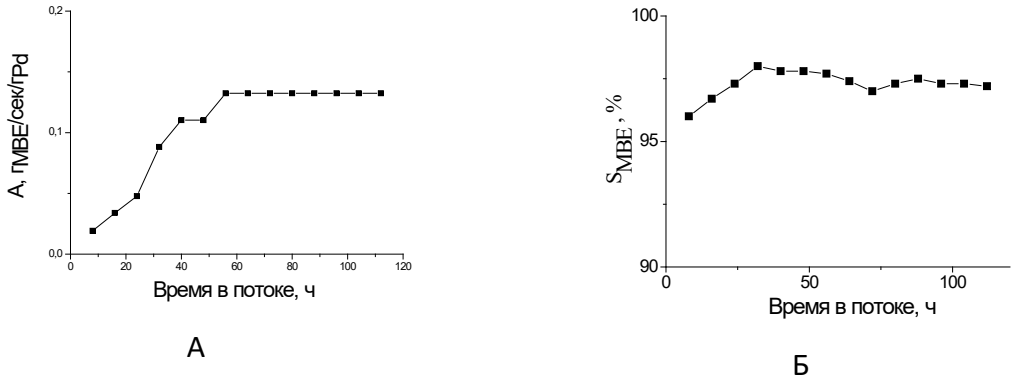


Рис. 1. (А) Активность и (Б) селективность MBE в зависимости от времени нахождения в потоке на покрытии $Pd_{0.5}Ag_{0.5}/TiO_2$

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0033).

Литература:

[1] Bonrath W. et al. Hydrogenation in the Vitamins and Fine Chemicals Industry – An Overview // Intech. 2012. P. 69–90.
[2] Saeed, F.; Afzaal, M.; Raza, M. A.; Rasheed, A.; Hussain M.., Nayik, G. A.; Ansari M.J. Chapter 4 - Lavender essential oil: Nutritional, compositional, and therapeutic insights // Essential Oils. Extraction, Characterization and Applications / ed. Nayik, G. A.; Ansari, M. J. E. 2023. P. pp 85–101.
[3] Jiang Y. et al. Direct synthesis of a disinfectant with fresh scent of green plants by semi-hydrogenation of alkynol on Pd single-atom catalysts // Nano Res. 2023. P. 1–7.
[4] Smirnova N.S. et al. CO-induced segregation as an efficient tool to control the surface composition and catalytic performance of PdAg3/Al2O3 catalyst // Mendeleev Commun. 2019. Vol. 29, № 5. P. 547–549.

СД-4-57

Визуализация структурной эволюции PtCu/C-N катализатора для ПОМТЭ методом просвечивающей электронной микроскопии

Павлец А.С.[1], Астравух Я.В.[1], Алексеенко А.А.[1], Панков И.В.[1], Герасимов Е.Ю.[2], Гутерман В.Е.[1]

1 – Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

2 – Институт катализа им. Борескова, Новосибирск, Россия

angelina.pavlez@mail.ru

Топливные элементы с протонообменной мембраной (ПОМТЭ) являются одним из ключевых компонентов развивающейся водородной энергетики [1]. Электрокатализаторы для катода ПОМТЭ, представляющие собой наночастицы платины и/или ее сплавов, нанесенные на углеродный носитель, должны проявлять высокую активность в реакции электровосстановления кислорода (РВК), сохранять свои характеристики в процессе работы и содержать при этом меньшее количество дорогостоящей платины, чем их аналоги, доступные на сегодняшнем рынке [1].

Необходимость в создании таких материалов стимулирует поиск новых подходов к управлению их микроструктурой, что в свою очередь требует оценки структурных характеристик реальных катализаторов на наноуровне. Сложность такой оценки связана с тем, что состав и состояние поверхности катализатора в целом и платиносодержащих НЧ в частности, могут существенно различаться в условиях реального функционирования и в состоянии «как получено» [2]. Для исследования процессов реорганизации поверхности электрокатализаторов и структуры НЧ применяют метод идентификационной локальной просвечивающей электронной микроскопии (IL-TEM), с помощью которого можно оценить морфологические изменения, происходящие на одном и том же участке поверхности нанообъектов [2].

Объектом настоящего исследования является PtCu/C-N катализатор, синтезированный с использованием углеродного носителя, допированного азотом и содержащий биметаллические наночастицы типа оболочка-ядро (Рис.1а). В работе изучается влияние электрохимической активации на реорганизацию структуры катализатора (Рис. 1б) и его функциональные характеристики.

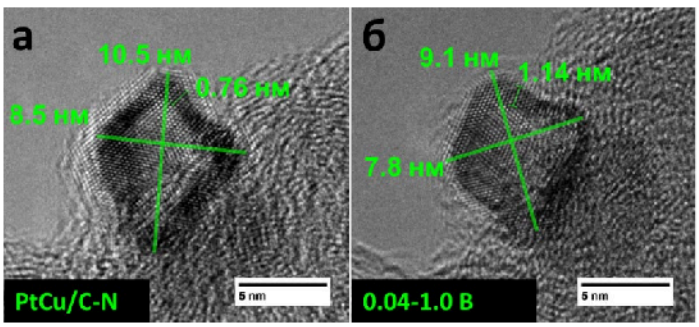


Рис. 1. Фотографии IL-TEM до (а) и после электрохимической активации (б)PtCu/C-N

Благодарности: Работа выполнена в Южном федеральном университете при финансовой поддержке РНФ, проект № 23-79-00058.

Литература:

[1] S.P. Filippov, A.B. Yaroslavtsev // Russ. Chem. Rev. 2021. V. 90. P. 627–643.
[2] Smykala, B. Liszka, A.E. Tomiczek, M. Pawlyta// Materials. 2024. V. 17. P. 1384.

СД-4-58

Влияние гибридных носителей на электрохимические свойства платиновых катализаторов

Прыткова А.В., Димиев А.М.
КФУ, Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия
AnVSvalova@kpfu.ru

Актуальность развития отечественной базы катализаторов относится и к катализаторам, используемым в топливных элементах с протонообменной мембраной (ПОМТЭ), которые представляют интерес в силу целого ряда причин. Важными задачами развития данной области являются уменьшение содержания дорогостоящей платины и совершенствование структуры углеродного носителя. Создание эффективного носителя для платины позволит снизить её расход, повысить степень дисперсности, а также улучшить стабильность катализатора во время его эксплуатации ПОМТЭ [1]. Из литературных данных известно, что самыми популярными материалами для создания носителей катализатора являются такие углеродные материалы, как тех. углерод, углеродные нанотрубки и оксид графена [2]. Платиновые катализаторы на таких моно углеродных носителях действительно обладают высокой каталитической активностью, но низкой стабильностью.

Целями данной исследовательской работы стали: 1. разработка методики синтеза платиновых катализаторов на гибридных углеродных носителях, содержащих отожжённый оксид графена, углеродные нанотрубки и тех. углерод («Vulcan XC-72R»), 2. тестирование катализаторов в электрохимической реакции восстановления кислорода в щелочных условиях (, 3. тестирование их деградации (стабильности) электрохимическим циклированием потенциала в течение 1000 циклов.

При изготовлении платиновых катализаторов формальдегидным методом предварительно были синтезированы гибридные углеродные носители (ГН) с исходными соотношениями оксида графена (ОГ), окисленных многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) и «Vulcan XC-72R» (ТУ) 5:1:4, 5:2:3 и 5:3:2 для Pt/ГН-1, Pt/ГН-2 и Pt/ГН-3 соответственно.

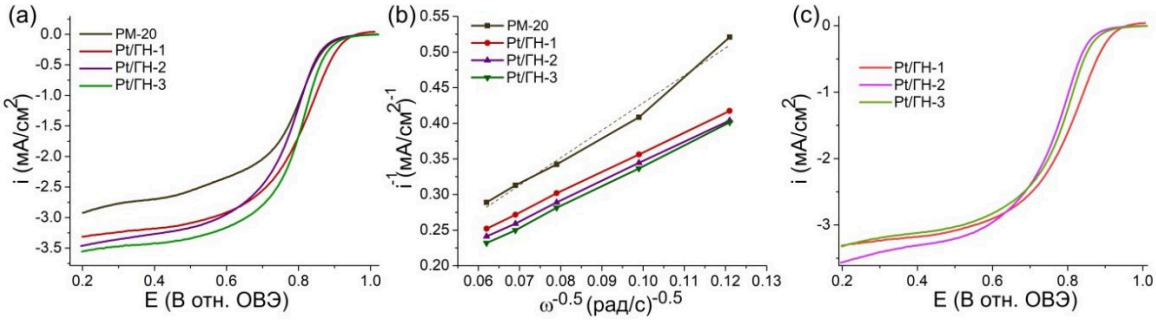


Рис. 2. (a) Вольтамперограммы (ВА) с линейной развёрткой потенциала серии Pt/ГН в сравнении с электрокатализатором «PM-20», зарегистрированные до проведения теста на стабильность, (b) графики зависимости Коутецкого – Левича и (c) ВА с линейной развёрткой потенциала серии Pt/ГН в сравнении с электрокатализатором «PM-20», зарегистрированные после проведения теста на стабильность.

Катализаторы были протестированы в электрохимической реакции восстановления кислорода в 0.1М водном растворе гидроксида калия (рис.2a) в сравнении с электрокатализатором «РМ-20» российского производителя ООО «Прометей РД». Загрузка катализаторов составляла 0.1 мг/см^2. На основе полученных электрохимических измерений были построены графики зависимости Коутецкого – Левича, по которым рассчитали количество электронов, принимавших участие в реакции (рис.2b). В случае использования Pt/ГН-1, Pt/ГН-2 и Pt/ГН-3 количество электронов составило 3.60, 3.53 и 3.40 соответственно тогда, как для «РМ-20» при данной загрузке катализатора количество электронов 2.3. Следовательно можно сделать вывод о том, что серия катализаторов Pt/ГН обладает лучшей каталитической активностью в электрохимической реакции восстановления кислорода по сравнению с электрокатализатором «РМ-20» при данной загрузке, так как благодаря использованию данных катализаторов реализуется 4-х электронный механизм. При сравнении линейных поляризационных кривых (рис.2c) катализаторов серии Pt/ГН, зарегистрированных до и после проведения ускоренного теста на стабильность показал, что их форма практически не изменяется. Потенциал начала реакции для Pt/ГН–1, Pt/ГН–2 и Pt/ГН-3 смещается в сторону более отрицательных потенциалов на 5, 9 и 17 мВ соответственно.

Таким образом, нами была разработана методика синтеза платиновых катализаторов на гибридных углеродных носителях. Все составы по эффективности превзошли коммерческий электрокатализатор «РМ-20». Установлено, что при создании гибридного носителя оптимальным является соотношение ОГ:МУНТ:ТУ – 5:1:4, так как платиновый катализатор на таком носителе обладал наилучшими каталитическими свойствами в реакции восстановления кислорода.

Благодарности: Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РНФ № 21-73-20024

Литература:

[1] Liu H. Controlled Synthesis of Carbon-Supported Pt-Based Electrocatalysts for Proton Exchange Membrane Fuel Cells / H. Liu, J. Zhao, X. Li // Electrochemical Energy Reviews. – 2022. – V.5. – №.5
[2] Sheng S. A comprehensive review of Pt electrocatalysts for the oxygen reduction reaction: Nanostructure, activity, mechanism and carbon support in PEM fuel cells / S. Sheng, X. Wing, X. Zhou, Y. Su, S. Riffat, L. Chang // Journal of Materials Chemistry: A. – 2017. – №.5. – P.1808-1825.

СД-4-59

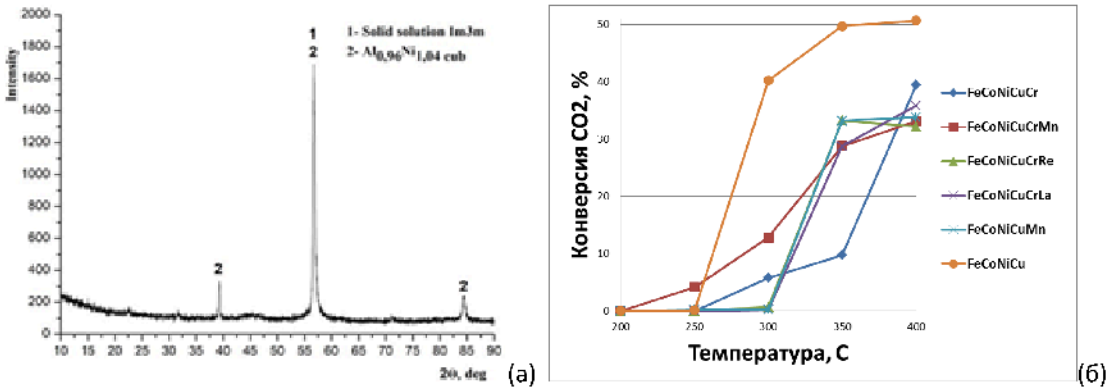
Перспективные многофункциональные катализаторы на основе СВС-высокоэнтропийных сплавов переходных металлов

Ромазева К.А., Пугачева Е.В., Жук С.Я., Быстрова И.М., Икорников Д.М., Санин В.Н., Борщ В.Н.

ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук (ИСМАН),Черноголовка, Московская область, Россия

xenia_romazeva@ism.ac.ru

Перспективным подходом к разработке полиметаллических катализаторов с повышенной эффективностью является их формирование на основе сплавов нескольких (4 и более), как правило, переходных, металлов в эквиатомных концентрациях. Такие сплавы имеют однофазную структуру с ОЦК решеткой и получили название высокоэнтропийных (ВЭС). Процессы их фазообразования, диффузионная подвижность атомов, механизм формирования структуры и термическая стабильность существенно отличаются от аналогичных процессов в традиционных сплавах. Они активно исследуются на предмет использования в качестве конструкционных и функциональных материалов [1,2]. Катализаторы на основе ВЭС также находят все более широкое применение в различных процессах [3]. Повышение удельной поверхности монолитных катализаторов может производиться путем травления сплава без изменения его состава [4] или переводом их в наноразмерную форму [5]. В настоящей работе жидкофазным вариантом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС-металлургии [6]) из оксидов металлов и алюминия получены литые ВЭС FeCoNiCuAl, FeCoNiCuMnAl, FeCoNiCuCrAl, а также FeCoNiCuCrMAl (где M – Mn, Re, La), которые затем путем дробления, выщелачивания алюминия и стабилизации раствором H_2O_2, по ранее разработанной методике [7], переведены в активную форму. Исходные ВЭС и катализаторы охарактеризованы методами РФА, СЭМ, ЭДА, БЭТ. Данные РФА (рис.1а) говорят о том, что полученные катализаторы сохраняют структуру ВЭС. Их удельная поверхность составила $S_{уд}$=3.5-6.5 м^2/г.



(а) (б)

Рис. 1. РФА катализатора FeCoNiCu (а) и зависимости конверсии CO_2 от температуры на различных катализаторах в реакции гидрирования CO_2(б).

Каталитические свойства полученных образцов исследовались в процессах гидрирования CO_2 на газовой смеси состава, % об.: 5 CO_2 + 20 H_2 + 75 He, GHSV=3600 $ч^{-1}$, и глубокого окисления CO и пропана на газовой смеси состава, % об.: 0.15 C_3H_8 + 0.6 CO + 2.0 O_2 + N_2(до 100%), GHSV=120 000 $ч^{-1}$ (рис.2).

Продуктами реакции гидрирования CO_2 являются метан, CO и вода. Как можно видеть на рис.1б, наивысшую активность в гидрировании проявил образец FeNiCoCu с уровнем конверсии >50% при 400°C. Селективность по метану при 400°C превышает 60% для всех образцов.

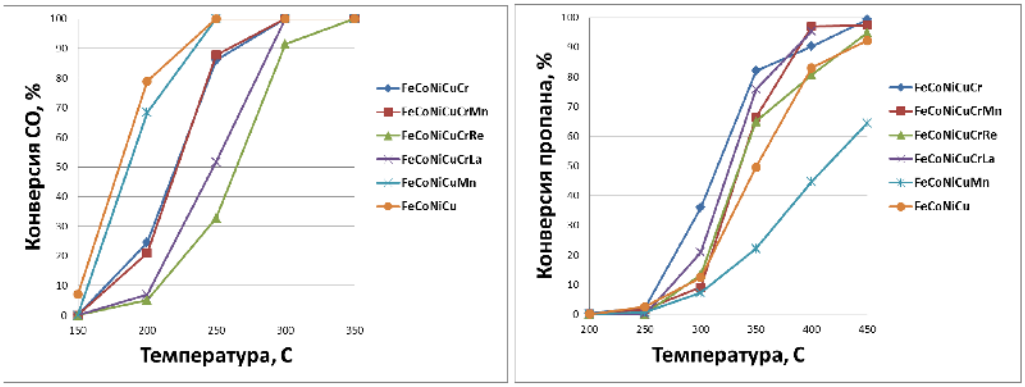


Рис. 2. Зависимости конверсии CO и пропана от температуры на различных катализаторах в процессах глубокого окисления CO и пропана

Высокую активность катализаторы проявили и в процессах глубокого окисления CO и пропана (рис. 2). Температура 100% конверсии CO составляет 250°C для лучших образцов (FeNiCoCu и FeNiCoCuMn). При 450°C конверсия пропана на всех катализаторах, кроме FeNiCoCuMn, превышает 90%.

Благодарности: Работа выполнена с использованием оборудования Распределенного Центра Коллективного Пользования ИСМАН

Литература:

[1] Brechtl, J., Liaw, P.K., High-Entropy Materials: Theory, Experiments, and Applications, Switzerland, 2021, 774 p.
[2] В. Е. Громов, Ю. А. Шлярова, С. В. Коновалов, С. В. Воробьев, О. А. Перегудов. Изв. Вузов. Черная металлургия // 2021, т.64, №10, с.747-754. DOI: 10.17073/0368-0797-2021-10-747-754.
[3] Han, X., Zhang, L., Wang, X., Song, S., Zhang, H. // Nano Res. Energy, 2023, Vol. 2, e9120084. DOI:10.26599/NRE.2023.9120084.
[4] Peng, H., Xie, Ya., Xie, Z., Wu, Y., Zhu, W., Liang, Sh., Wang, L//J. Mater. Chem. A, 2020, Vol.8, No.35, pp. 18318-18326. DOI:10.1039/D0TA04940A.
[5] 25. Yu, L., Zeng, K., Li, C., Lin, X., Liu, H., Shi, W., Qiu, H.-J., Yuan, Y., Yao, Y. // Carbon Energy, 2022, Vol. 4, pp. 731-761. DOI:10.1002/cey2.228.
[6] Sanin, V.N., Ikornikov, D.M., Golosova, O.A., Andreev, D.E., and Yukhvid, V. I// Phys. Mesomechanics, 2021, Vol. 24, No. 6, pp. 692–700. DOI:10.1134/S1029959921060072.
[7] Pugacheva, E.V., Zhuk, S.Y., Borshch,V.N., Andreev, D.E., Ikornikov, D.M., Khomenko, N.Y.// Int. J. SHS., 2021, Vol. 30, no. 4, pp. 229–233. DOI:10.3103/S1061386221040099.

СД-4-60

Окислительное каталитическое обессеривание ДБТ: влияние состава нанесенных биметаллических катализаторов на углеродных нанотрубках

Сальников А.В., Яшник С. А., Хайрулин С.Р.
Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
salnikov@catalysis.ru

Главными преимуществами окислительной каталитической очистки являются мягкие условия удаления дибензотиофена (ДБТ) и его алкилзамещенных производных, стабильных к гидрогенолизу, и использование недорогого окислителя – молекулярного кислорода, что дает данной технологии неоспоримое преимущество для производства низкосернистой дизельной фракции (с содержанием серы менее 10 ppm) на НПЗ малой мощности. Для практического применения технологии необходимо решение ряда задач, в первую очередь, разработка высокоактивных катализаторов и оптимизация условий процесса, обеспечивающих селективное окисление сернистых соединений и высокий выход дизельной фракции [1-3]. Одним из перспективных катализаторов для данного процесса могут стать углеродные наноматериалы, в частности углеродные нанотрубки (УНТ), обладающие развитой удельной поверхностью и специфическими функциональными группами на поверхности. Ранее был обнаружено, что наночастицы PdO, нанесенные на УНТ и на модифицированные азотом УНТ, проявляют селективность в окислении ДБТ в сульфон (ДБТSO_2) и разложении ДБТSO_2 с выделением SO_2 [4].

Целью работы являлась разработка эффективных катализаторов на УНТ для процесса окислительного каталитического обессеривания дизельных фракций.

Каталитическая активность в окислении ДБТ (~0.1 мас.% S), растворенного в гексадекане, измерялась в термостатируемом емкостном реакторе периодического действия, концентрация углеродного материала в модельном топливе составляла 1,25 г/л; объем топлива – 20 мл; скорость подачи кислорода – 15 л/ч, температура – 100 ÷ 170 °C, время реакции – 1 ÷ 9 ч. Состав, морфологию и структуру катализаторов характеризовали комплексов физико-химических методов, включая рентгенофазовый анализ, CHNSO-анализ, АЭС-ИСП, ИК и КР спектроскопию, ДТА-ТГ-МС, ПЭМ, ТПВ и др.

Изучено каталитическое поведение моно- и биметаллических образцов с нанесенными наночастицами CuO, MoO_3, CeO_2 и Pt. В каждой серии MOx-Pt/УНТ (где M= Cu, Mo, Ce) варьировали концентрацию карбоксильных групп на поверхности УНТ, обрабатывая УНТ в азотной кислоте (УНТ-N) или смесью азотной/серной кислот (УНТ-NS). Кроме того, обработка в азотной кислоте промотировала образование алифатических групп на поверхности УНТ; обработка азотной/серной кислотами, напротив, увеличивала количество дефектов в графитовых слоях и снижала концентрацию алифатических структур [5]. Внутри каждой серии катализаторов варьировали соотношение Pt/MOx в них и сопоставляли характеристики с монометаллическими катализаторами, содержащими MOx или Pt в качестве активного компонента.

Среди CuO-Pt/УНТ катализаторов, активность и селективность образцов в превращении ДБТ возрастала с увеличением доли меди, нанесенной на УНТ-NS, в катионной форме. В случае стабилизации активного компонента в виде частиц CuO-PtO_2 (носитель УНТ-N), наиболее активным и селективным был образец, в котором Cu и Pt находились в соотношении 1:1. Конверсия ДБТ и селективность образования ДБТSO_2 составляла 70-98 и 55-69 %, соответственно.

Среди MoO_3-Pt/УНТ, активность и селективность образцов в превращении ДБТ была максимальна для образцов с высоким содержанием MoO_3 (2.5-5 мас.%). На них конверсия ДБТ и селективность по ДБТSO2 составляла 92-98% и 78-94 %, соответственно. Повышение концентрации Pt, наносимой на оба типа носителей (УНТ-N и УНТ-NS), и ее стабилизация как в виде PtO_2, так и в катионной форме приводили к снижению селективности по ДБТSO2.

Среди CeO_2-Pt/УНТ, активность и селективность образцов в удалении ДБТ слабо зависели как от содержания CeO_2, так и содержания Pt. Свойствами поверхности УНТ удавалось регулировать только общее превращение ДБТ, конверсия в ДБТSO2 была невысока и не превышала 39-45%.

Таким образом, предварительное окисление поверхности УНТ кислотами (азотной/серной) приводит к формированию –COOH и карбоксильно-ангидридных групп, на которых потом закрепляется каталитически активный компонент. Количество карбоксильных групп в готовом катализаторе должно быть минимальным, чтобы обеспечить структурную стабильность катализатора в окислительных условиях. Введение оксидов металлов, способных к сульфидированию (CuO, MoOx), благоприятствует улучшению селективности по ДБТSO_2.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0033).

Литература:

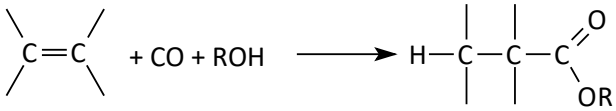
[1] Stanislaus A., Marafi A., Rana M.S. // Catalysis Today. 2010. V.152. P.1-68.
[2] Gao L., Tang, Y., Xue Q., Liu Y., Lu Y // Energy & Fuels. 2009. V.23. P.624-630.
[3] Ismagilov Z.R., Yashnik S.A., Kerzhentsev M.A., Parmon V., Bourane A., Al-Shahrani F.M., Hajji A.A., and Koseoglu O.R. // Catalysis Reviews: Science and Engineering. 2011. V.53. P.199-255.
[4] Подъячева О.Ю., Субоч А.Н., Яшник С.А., Сальников А.В., Черепанова С.В., Кибис Л.С., Романенко А.И., Исмагилов З.Р. // Журнал структурной химии. 2021. Т.62. С.827-838.
[5] Ismagilov Z.R., Yashnik S.A., Shikina N.V., Matus E.V., Efimova O.S., Popova A.N., Nikitin A.P. // Eurasian Chemic-Technological Journal. 2019. V.21. P.291-301.

СД-4-61

Успехи в алкоксикарбонилировании ненасыщенных субстратов растительного происхождения, катализируемом палладий-фосфиновыми системами

Севостьянова Н.Т.
Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого, Тула, Россия
sevostyanova.nt@gmail.com

Алкоксикарбонилирование ненасыщенных соединений спиртами и CO (реакция (1)) – перспективный одностадийный способ получения сложных эфиров. При использовании гомогенных палладий-фосфиновых катализаторов этот процесс протекает селективно, как правило, в направлении образования сложного эфира линейного строения. Побочными продуктами в основном являются лишь изомерные сложные эфиры. В последние десятилетия в этом процессе использовали разнообразные ненасыщенные субстраты, в том числе растительного происхождения. Карбонилирующий агент CO выделяют из синтез-газа, который, в свою очередь, может быть получен из каменного угля, запасы которого существенно превосходят запасы нефти и природного газа, или отходов биомассы – возобновляемого сырьевого источника. Таким образом, процессы алкоксикарбонилирования открывают возможности перехода на альтернативные сырьевые источники и решения целого ряда проблем: ресурсосбережения, минимизации отходов и повышения экологической безопасности и экономичности реализуемых процессов [1].



(1)

Наибольшую активность в алкоксикарбонилировании проявляют палладий-фосфиновые системы с сильными H-кислотами в качестве сокатализаторов, с участием которых происходит образование гидридных комплексов – ключевых интермедиатов гидридного механизма этой реакции. Однако в ряде случаев H-кислоты были успешно заменены на кислоты Льюиса [1]. Ниже приведено несколько примеров синтеза сложных эфиров из ненасыщенных субстратов растительного происхождения в присутствии гомогенных палладиевых каталитических систем. Так, с использованием систем, включающих первый или второй тип кислотных сокатализаторов, был осуществлен, в частности, синтез диметиладипината из метилпентеноатов с различным положением связи C=C, исходным сырьем для получения которых служила лигноцеллюлоза [1, 2]. В случае метоксикарбонилирования метилпетеноатов с интернальным положением кратной связи протекало так называемое изомеризующее алкоксикарбонилирование, на первой стадии которого происходит миграция связи C=C в терминальное положение, а на второй – алкоксикарбонилирование с

преимущественным образованием сложного эфира линейной карбоновой кислоты. Активность в изомеризующем алкоксикарбонилировании проявляют каталитические системы на основе соединений Pd с некоторыми видами дифосфиновых промоторов (трет-бутил- или адамантил-замещенные дифосфины, XANTPHOS и его производные) [1]. Благодаря изомеризующему эффекту этих палладий-дифосфиновых систем в мягких условиях (55–120 °C, давление CO 2,0–5,0 МПа) были синтезированы линейные сложные диэфиры из метил-2-ундеценоата (исходное сырье для его получения – метилолеат, полученный из таллового масла), метилолеата (полученного из подсолнечного, оливкового, рапсового и др. растительных масел), линолевой кислоты (полученной из таллового масла), этилэруката (эрукаты – компоненты сурепного, горчичного, рапсового и др. масел). Полученные длинноцепочечные линейные сложные диэфиры представляют практическую ценность, в первую очередь, в синтезе полимеров. Так, $CH_3OOC(CH_2)_{17}COOCH_3$, синтезированный из метилолеата, и продукты на его основе — нонадекандиовая кислота, нонадекандиамин-1,19 и нонадекандиол-1,19 — являются мономерами в синтезе полиамида PA19.19, полиуретана PUR19 и полиэфира [1, 3]. Некоторые из полученных линейных сложных диэфиров, в частности $CH_3OOC(CH_2)_{17}COOCH_3$, были восстановлены до соответствующих диолов. Эти диолы в сочетании с длинноцепочечными линейными сложными эфирами были использованы в синтезе полиэфиров. Так, синтезированный полиэфир $[–(O)C(CH_2)_{21}COO(CH_2)_{23}O–]_n$ по свойствам приближался к линейному полиэтилену низкой плотности [1, 4].

Успешное алкоксикарбонилирование было также осуществлено при использовании терпенов в качестве субстратов с разветвленным углеродным скелетом – цитронелловой кислоты (выделенной из цитронеллового масла) и β-мирцена (исходным сырьем для его получения являлся скипидар) [1].

Таким образом, путем алкоксикарбонилирования ненасыщенных субстратов растительного происхождения, катализируемого палладий-фосфиновыми системами были синтезированы востребованные в химической промышленности сложные эфиры с длиной цепи карбоксильной составляющей C_6–C_{23}. В ряде случаев в составе каталитических систем удалось заменить коррозионноактивные Н-кислоты на кислоты Льюиса.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 22-23-00102, https://rscf.ru/project/22-23-00102/.

Литература:

[1] Севостьянова Н.Т., Баташев С.А. // Катализ в промышленности. 2023. Т.23. С. 37-55.
[2] de Vries J.G. // Chemical Record. 2016. V. 16. P. 2787-2800.
[3] Roesle P., Dürr C.J., Möller H.M., Cavallo L., Caporaso L., Mecking S.J. // Journal of American Chemical Society. 2012. V. 134. P. 17696-17703.
[4] Quinzler D., Mecking S. // Angewandte Chemie. 2010. V. 122. P. 4402-4404.

СД-4-62

Влияние меди на активность и стабильность биметаллических Cu-Ni катализаторов CO_2 риформинга этанола

Семенова С.М.[1], Хайбуллин С.В.[1], Фионов Ю.А.[1], Муштаков А.Г.[1], Фионов А.В.[2], Жукова А.И.[1]

1 – Российский университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы, Москва, Россия

2 – МГУ им. Ломоносова, Москва, Россия

sophyasemenova@mail.ru

Известно, что монометаллические Ni-содержащие катализаторы, широко применяемые в процессах риформинга, подвержены дезактивации из-за образования углерода на поверхности активных центров и спекания частиц Ni под воздействием высокой температуры. Возможность увеличения стабильности никелевых катализаторов путем введения второго металла является одним из путей решения этой проблемы и активно исследуется в отношении катализаторов углекислотного риформинга метана. Синергетический эффект между Ni и вторым металлом значительно повышает устойчивость катализатора к зауглероживанию. В частности, для реакции углекислотного риформинга метана было показано [1], что частичное замещение Ni на Cu повышает выходы целевых продуктов и увеличивает стабильность катализатора. Важную роль играет соотношение Cu/Ni. Формирование сплава Cu-Ni может повышать устойчивость наночастиц сплава к спеканию.

В последние годы наблюдается рост количества исследований процесса CO_2 риформинга этанола, поскольку в нем реализуются возможности использования продуктов ферментации сырой биомассы с одновременной конверсией парникового газа CO_2. В литературе нет сведений о роли меди как промотирующей добавки к никельсодержащим катализаторам углекислотного риформинга этанола (УКЭ).

В данной работе была исследована роль меди в формировании активных и стабильных центров реакции УКЭ. Методом пропитки оксидных носителей xAl_2O_3-$(100-x)(Zr+Ce)O_2$ с x=5, 50, 75 мол.% Al_2O_3 (xACZ) нитратами никеля и меди были получены серии катализаторов состава nCu:(10-n)Ni/xACZ с n=0, 1, 5, 10 масс.%. Детальный анализ активности образцов до и после катализа был проведен с использованием спектроскопии комбинационного рассеяния, рентгенофазового анализа (РФА), ферромагнитного резонанса (ФМР), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), H_2-ТПВ.

Каталитическая активность медно-никелевых образцов на сложнооксидных алюмо-циркониевых носителях исследовалась в реакции углекислотной конверсии этанола в U-образном реакторе со ступенчатым режимом нагрева при температурах 600, 650, 700, 750°C и соотношением CO_2:EtOH=1,8:1, а также в опытах на стабильность (T=650 °C, τ=7 ч). Согласно профилям H_2-ТПВ, на поверхности невосстановленных катализаторов присутствуют шпинельные формы $NiAlO_4$ ($T_{восст}$=840-870^{0}C), содержание которых

уменьшается с увеличением количества меди и увеличением содержания Zr в составе носителя, а также оксидные формы NiO и CuO с умеренным слабым взаимодействием с носителем. По данным РФА восстановленных образцов, медно-никелевый сплав был зафиксирован в виде постепенного смещения пика фазы Ni^0 (111) (2θ = 44.5°) в положение для Cu^0 (111) (2θ = 43.4°) при увеличении содержания меди. Это также подтверждается методом ФМР: добавление меди способствует уменьшению взаимодействия между доменами Ni^0 и приводит к уменьшению ширины спектра.

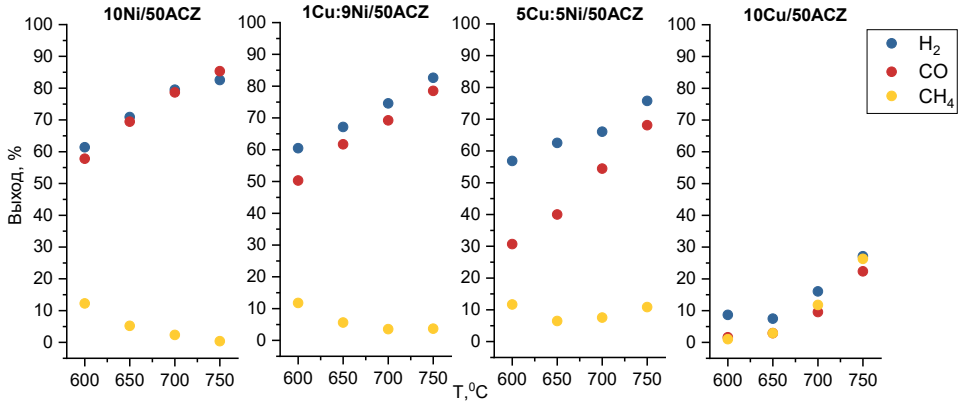


Рис. 1. Выходы (%) газообразных продуктов (H_2, CO, CH_4) в реакции УКЭ на образцах с различным содержанием меди и никеля в катализаторе Cu:Ni/50ACZ

Изучение активности катализаторов в процессе УКЭ показало, что добавление меди способствует получению водород-обогащенного синтез-газа по сравнению с монометаллическими никелевыми катализаторами (рис. 1). Каталитическая активность и стабильность биметаллических катализаторов зависели от соотношения Cu:Ni и состава носителя: наилучшие результаты были выявлены при соотношении Cu:Ni=1:9 и составе носителя Al/Zr=1. Этот факт объясняется наименьшим размером кристаллитов сплава в образце 1Cu:9Ni/50ACZ с оптимальным содержанием меди и достаточной концентрацией поверхностных форм кислорода для ускорения окисления углеродных отложений. Модификация наночастиц активной фазы медью приводит к побочным реакциям, которые возникают во время УКЭ, что влияет на соотношение целевых продуктов. Регулирование состава носителя (соотношение Al/Zr) способствует дальнейшему превращению побочных продуктов в целевые продукты процесса УКЭ, изменяет соотношение H_2/CO и предотвращает зауглероживание.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 23-29-00369.

Литература:

[1] J. Hu, F. Yang, J. Qu, Y.Cai , X. Yang, C. Ming Li // Journal of Energy Chem. 2023. V.87. p.162-191

СД-4-63

Перспективы использования синтетического и природного алюмосиликатов в составе катализатора синтеза Фишера–Тропша

Синева Л.В.[1], Асалиева Е.Ю.[1], Грязнов К.О.[1], Шебаршинова П.М.[1,2], Мордкович В.З.[1]
1 – Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Москва, Троицк, Россия
2 – Московский технологический университет, МИТХТ, Москва, Россия
sinevalv@tisnum.ru

Катализаторы для однореакторного синтеза Фишера–Тропша (СФТ), как правило, содержат цеолиты благодаря их активности в превращении длинноцепочечных углеводородов, в первую очередь, крекинге и изомеризации [1]. Однако контроль молекулярно-массового распределения продуктов возможен и при использовании цеолитов для превращений короткоцепочечных углеводородов, протекающих с увеличением числа углеродных атомов — олигомеризации и алкилирования [2].

Алюмосиликаты могут быть предпочтительнее цеолитов в этих процессах, поскольку они содержат более крупные мезопоры, которые облегчают массообмен, а концентрацию и силу кислотных центров можно легко регулировать, например, варьируя температуру прокаливания [3].

Природный алюмосиликат — пирофиллит $Al_2(Si_4O_{10})(OH)_2$ — минерал с высокой термической и химической стойкостью. Он используется в производстве огнеупорных, изоляционных и химически стойких материалов, в качестве наполнителя в резиновой и бумажной промышленности. Запасы пирофиллита довольно велики, что делает его дешевым и легкодоступным материалом.

Целью работы являлось изучение возможности использования синтетического алюмосиликата и природного пирофиллита в составе Co катализатора в СФТ. Кроме того, было исследовано влияние температуры прокаливания исходных порошков в диапазоне 550–1300°C на состав углеводородов C_{5+}.

Носители, содержащие 30% алюмосиликата или пирофиллита, 50% бемита и 20% графита, готовили экструзией. 20% Co вводили пропиткой водным раствором нитрата Co. Катализаторы восстанавливали в токе H_2 при 400°C. СФТ проводили в токе синтез-газа (H_2/CO = 2) при 1–3,5 МПа и 170–220°C. Исходный синтез-газ и газообразные продукты анализировали газо-адсорбционной хроматографией, жидкие продукты — газо-жидкостной, а тяжелые углеводороды — имитированной дистилляцией.

Анализ данных ИК-спектрометрии исходных порошков алюмосиликата и пирофиллита, прокаленных при разных температурах, показал, что оба материала содержат бренстедовские центры (широкая полоса 3400–3700 $см^{-1}$), причем термообработка приводит к снижению их количества вплоть до полного отсутствия сигнала при 1300°C.

Интересно отметить, что повышение температуры обработки пирофиллита приводит к очевидному разупорядочению структуры пирофиллита (изменение

структуры подтверждается микрофотографиями на рис. 1а и 1б и данными рентгеновской дифракции на рис. 2а). Структура синтетического алюмосиликата при этом изменяется незначительно (рис. 2б).

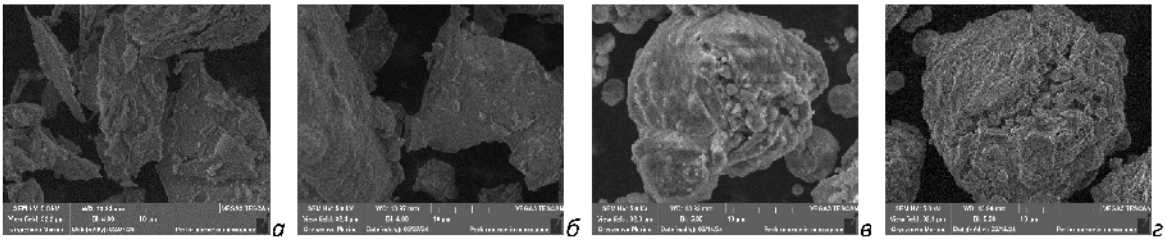


Рис. 1. Микрофотографии порошков исходных пирофиллита (а) и алюмосиликата (в) и прокаленных при 1300°С (б) и (г) соответственно

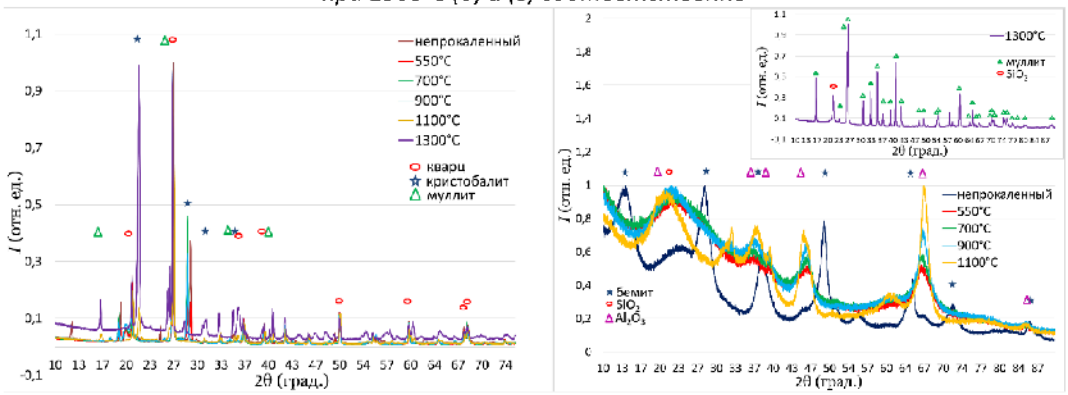


Рис. 2. Рентгенограммы исходных и прокаленных порошков пирофиллита (а) и алюмосиликата (б)

Все исследованные катализаторы были активны в СФТ (рис. 3а), причем состав полученных углеводородов C_{5+} зависел от типа алюмосиликата, а его зависимость от температуры обработки исходного порошка наблюдалась только в случае синтетического материала.

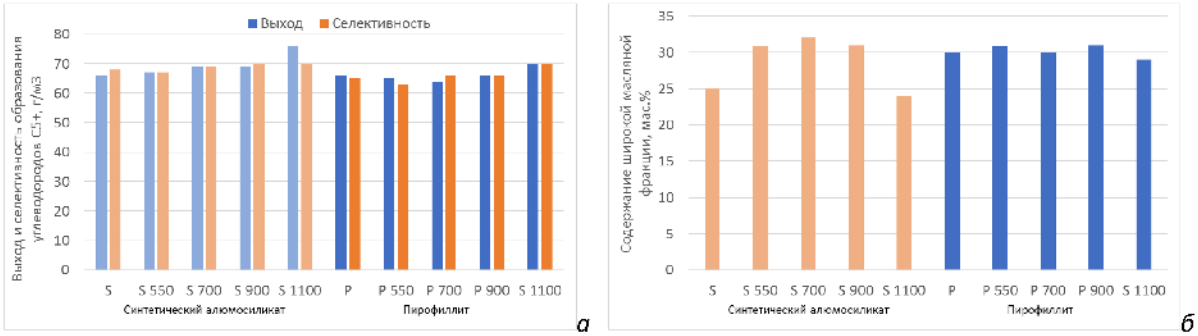


Рис. 3. Выход и селективность образование углеводородов C_{5+} (а) и содержание широкой масляной фракции (б) в зависимости от температуры прокаливания исходных алюмосиликатов

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать вывод, что использование и природного, и синтетического алюмосиликатов является перспективным направлением в разработке новых катализаторов синтеза ФТ для получения широкого спектра продуктов.

Литература:

[1] Синева Л.В., Асалиева Е.Ю., Мордкович В.З. // Успехи химии. 2015. Т.84. С. 1176–1189.
[2] Смирнова В.Э. и др. // Совр. Мол. Сита. 2023. Т. 5. С. 47–56.
[3] Hu B., Gay I.D. // J. Phys. Chem. B. 2001. V.105. P.217–219.

СД-4-64

Интеграция турбодетандеров в реакторные блоки газокаталитических процессов нефтехимии и нефтепереработки

Утемов А.В., Сладковский Д.А.
Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),Санкт-Петербург, Россия
mikskreg11@gmail.com

В условиях постоянно растущих тарифов на энергоресурсы проблема эффективной генерации электроэнергии непосредственно на нефтехимическом предприятии становится особенно актуальной. В исследовании рассматриваются новые энерготехнологические схемы реакторных блоков, где в качестве рабочей жидкости энергоустановки используется непосредственно сырье реакторов, а газопродуктовая смесь выполняет роль источника теплоты [1]. Предлагаемый принцип имеет сходство с органическим циклом Ренкина, который достаточно широко применяется при утилизации низкопотенциального тепла [2].

Принципиальная схема энерготехнологического реакторного блока приведена на рис. 1. Детандер устанавливается на потоке сырья после нагрева и испарения в теплообменнике, горячим потоком которого служит газопродуктовая смесь из реактора. При этом давление в линии до детандера увеличивается, а после него соответствует давлению в реакторе, увеличенному с учетом преодоления необходимого гидравлического сопротивления в теплообменниках и нагревателях, расположенных перед реактором.

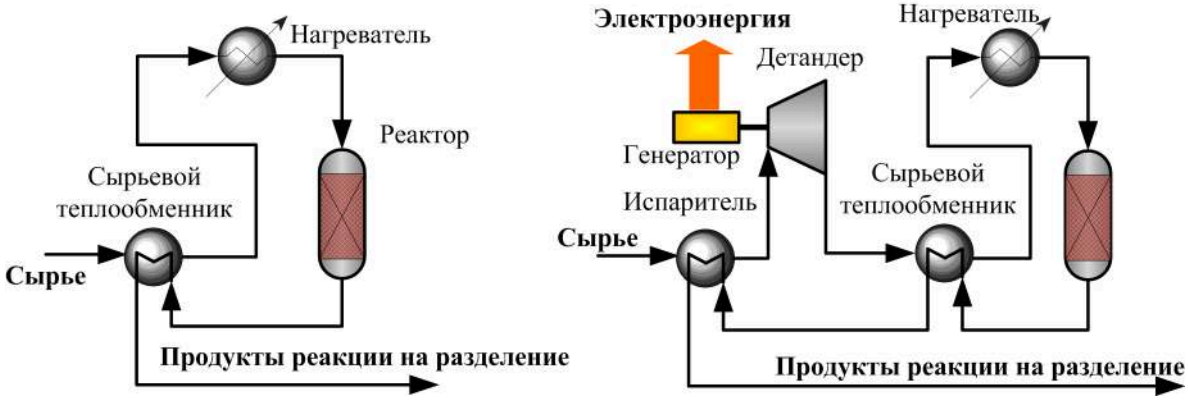


Рис. 1. Принципиальная схема перевода реакторного блока на энерготехнологическую схему

Перевод реакторного блока на энерготехнологическую схему требует повышения давления на этапе испарения для организации работы детандера. Детандер преобразует энергию давления в электрическую энергию, при этом в систему требуется подвести дополнительное количество тепла для догрева сырья до требуемой температуры реакции. Важной особенностью схемы является тот факт, что практически все количество добавленной энергии нагревателя будет преобразовано в электрическую энергию. Данный эффект подтверждается на моделях различных

реакторных блоков, разработанных в программном пакета Aspen HYSYS с использованием термодинамического пакета Peng-Robinson.

На примере анализа реакторного блока установки дегидрирования изобутана мощностью 200 тыс. тонн в год по изобутилену можно продемонстрировать организацию работы детандера по энерготехнологическому принципу, где газосырьевая смесь расширяется от 3400 кПа до 150 кПа, при этом вырабатывается 1,18 МВт электроэнергии, что требует повышения тепловой нагрузки печи от 11,79 МВт до 12,98 МВт (на 1,19 МВт). Таким образом, такой способ позволяет эффективно генерировать электроэнергию с условным КПД, близким к 100%, так как в существующих реакторных блоках уже затрачивается основной объем энергии для испарения и нагрева сырья до температур, позволяющих организовать работу детандера при повышенных давлениях газосырьевой смеси. В случае вышеприведенного примера процесса дегидрирования мощность детандера может составлять 52% от мощности компрессора контактного газа - основного потребителя электроэнергии процесса.

В данном исследовании приводятся и обсуждаются специфические отличия в реализации энерготехнологических схем для таких крупнотоннажных газокаталитических процессов, как риформинг бензина с непрерывной регенерацией катализатора, превращение метанола в олефины, пиролиз нафты, гидродеалкилирование ароматических углеводородов и дегидрирование легких алканов. Показано влияние ключевых факторов процесса с оценкой экономических показателей схем производства электроэнергии на базе реакторных блоков процессов нефтехимии и нефтепереработки.

Литература:

[1] Sladkovskiy D.A., Murzin D.Y. // Energies. 2022. V. 15. № 17. P. 6418.
[2] Карабарин Д.И., Михайленко С.А. // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Техника и технологии. 2018. Т.11. №7. С. 867-876

СД-4-65

Азотсодержащий композитный катализатор с наночастицами родия для гетерогенного гидроформилирования олефинов

Соколов Д.В., Муртазин Л.М., Теренина М.В., Кардашева Ю.С.
Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
Daniil.sokolov@chemistry.msu.ru

Гомогенное гидроформилирование олефинов на родиевых катализаторах является важным промышленным процессом производства альдегидов. Однако создание твердых каталитических систем является экономически важной задачей, поскольку облегчает процесс отделения катализатора от реакционной смеси и позволяет использовать их повторно. Азотсодержащие гибридные материалы обладают потенциалом для использования их в качестве подложек таких катализаторов из-за простоты их синтеза, устойчивости к окислению и высокой удельной поверхности, а стабилизация родия азотом, препятствует выщелачиванию активного металла в условиях реакции.

В данной работе разработаны и синтезированы гетерогенные катализаторы на основе композитного материала, получаемого соконденсацией карбамидо-формальдегидного прекурсора и тетраэтоксисилана, содержащие наночастицы родия. Композитный носитель и гетерогенные катализаторы на его основе были охарактеризованы комплексом физико-химических методов анализа (ИК, РФЭС, ТГА, ПЭМ, СЭМ, элементный анализ, низкотемпературная сорбция азота).

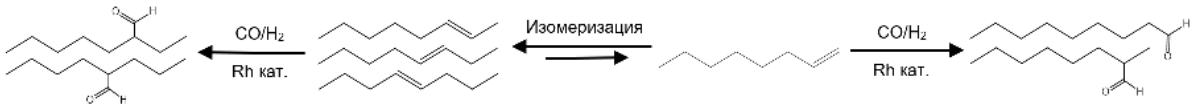


Рис. 1: Схема реакции гидроформилирования октена-1

В качестве модельного субстрата в реакции гидроформилирования использовали октен-1; испытания проводили при давлении синтез-газа ($CO:H_2$ = 1:1) 3.0-5.0 МПа и температурах 80-120 ºС, мольное отношение субстрат-катализатор составило 780. За 2 часа при 5.0 МПа и 120 ºС удалось достичь практически количественного выхода альдегидов.

Показано, что катализатор не теряет активности при многократном использовании. Продемонстрирована стабильность работы катализатора на протяжении 6 рециклов при 120 ºС, 3.0 МПа за 2 часа. Установлено, что увеличение температуры, давления синтеза-газа или времени проведения реакции приводит к увеличению общего выхода альдегидов, но снижает соотношение н/изо (соотношение выходов нонаналя и изомерных альдегидов).

Достаточно высокую активность катализатор проявил и при гидроформилировании стирола (96 % альдегидов) и циклогексена (82 % циклогексилметаналя) за 2 часа при 100 ºС и 5.0 МПа.

Благодарности: Исследование выполнено в рамках государственного задания «Нефтехимия и катализ. Рациональное использование углеродсодержащего сырья», № 121031300092-6.

СД-4-66

Конверсия этанола в сверхкритических условиях на твердоосновном катализаторе $CaSnO_3$

Мащенко Н.В.[1], Богдан Т.В.[1,2], Азаров К.В.[1], Федосеев Т.В.[1], Богдан В.И.[1]
1 – Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия
2 – Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия
mnv2405@yandex.ru

Этанол (95%) в сверхкритических условиях (400 °C, 120 атм) на катализаторе $CaSnO_3$ превращается в основном в этаналь, этилацетат и 2-бутен-1-ол (рис. 1). Прямая и перекрестная реакции Тищенко дают вторичные продукты сложные эфиры: этилацетат и этилбутаноат (результат гидрирования этилкротоната по механизму гидридного переноса ‘borrowing hydrogen’) [1].

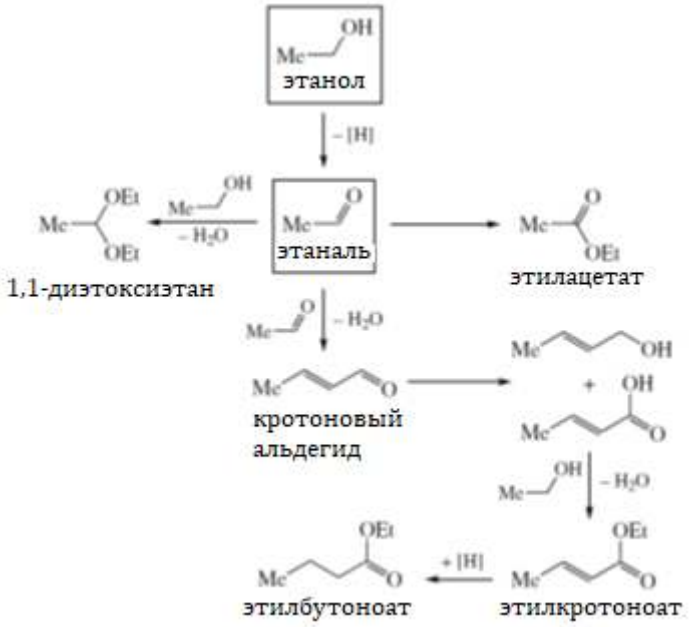


Рис. 1. Схема превращений этанола на катализаторе $CaSnO_3$ (400 °C, 12 МПа) 750 °C [1].

Впервые установлено, что реакция трансформации этанола в сверхкритических условиях сопровождается модификацией морфологии и структуры катализатора: (1) образование кристаллической фазы из аморфного образца; (2) частичное разрушение катализатора вследствие восстановления $Sn^{+4} \rightarrow Sn^{+2} \rightarrow Sn^{0}$ вплоть до металлического состояния молекулярным водородом, выделившимся при дегидрировании этанола в этаналь.

Ранее нами было установлено, что в ходе каталитической конверсии ацетона и изопропанола на станнатах щелочно-земельных металлов также происходит кристаллизация аморфного катализатора [2-6]. С целью изучения процессов кристаллизации катализатора в условиях химической реакции, в настоящей работе исследована конверсия абсолютированного этанола, бензола и смеси бензола с водой

(10 масс.%) на катализаторе $CaSnO_3$ в тех же условиях. Образование кристаллической модификации $CaSnO_3$ структурного типа перовскита происходит при конденсации этанола (95% и 100%), а также при пропускании через катализатор бензола с водой (10%). В случае безводного бензола – образец $CaSnO_3$ остается аморфным. Таким образом установлено, что перекристаллизация катализатора происходит в результате воздействия воды, как образующейся в процессе реакции, так и заранее добавленной в субстрат.

Литература:

[1] T. V. Bogdan, A. E. Koklin, N. V. Mashchenko, V. I. Bogdan // *Mendeleev Communications*. 2024. V. 34, N 2. P. 218–220.
[2] Т. В. Богдан, А. Е. Коклин, И. В. Мишин, Н. В. Мащенко, А. В. Смирнов, А. Р. Саварец, В. И. Богдан. // *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2022. № 9. С. 1930-1939.
[3] Т. В. Богдан, А. Е. Коклин, Н. В. Мащенко, В. И. Богдан // Журнал физической химии. 2022. Т.96. N11. С. 1569-1577.
[4] Т. В. Богдан, П. А. Красников, А. В. Смирнов, А. Е. Коклин, Н. В. Мащенко, В. И. Богдан. // *Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах*. 2022. Т. 507. С. 67-73.
[5] А. Р. Саварец, Т. В. Богдан, А. Е. Коклин, Н. В. Мащенко, В. И. Богдан. // *Сверхкритические флюиды: теория и практика*. 2022. Т. 17. № 4. С. 71–83.
[6] Т. В. Богдан, А. Р. Саварец, Н. В. Мащенко, А. Е. Коклин, О. П. Ткаченко, В. И. Богдан // *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2024. Т.73. N5. С. 1165–1175.

СД-4-67

Катализаторы переработки растительной биомассы на основе шунгита

Степачёва А.А.[1], Маркова М.Е.[1], Щипанская Е.О.[2], Емельянова С.Д.[1], Матвеева В.Г.[1,2], Сульман М.Г.[1]

1 – Тверской государственный технический университет, Тверь, Россия

2 – Тверской государственный университет, Тверь, Россия

a.a.stepacheva@mail.ru

Проблема создания эффективных каталитических систем для различных процессов является одной из наиболее актуальных для современной химической науки. В условиях ограничений, с которым сталкивается российская промышленность, разработка технологий производства отечественных катализаторов - важное направление для решения вопросов импортозамещения. Рациональный дизайн катализаторов с заданными свойствами, использование дешевых прекурсоров и природных носителей, возможность контроля структуры, активности каталитических систем, а также селективности процессов в присутствии разработанных катализаторов - это основные задачи при создании новых эффективных каталитических систем.

Углеродные материалы (такие как графен, углеродные нанотрубки, пористый углерод, фуллерены и т.д.) находят широкое применение в катализе и электрокатализе [1-3]. Большинство из углеродных аллотропов были признаны пригодными для использования либо в качестве автономных катализаторов, либо в качестве носителей для синтеза (нано) композитных/гибридных катализаторов, в зависимости от предполагаемых свойств и области применения. Природные углеродные материалы, такие как антрацит и шунгит обладают теми же свойствами, что и синтетические углеродные материалы (активированные угли, углеродные нанотрубки, фуллерены и т.д.), но в силу натурального происхождения могут включать минеральные компоненты (в основном, оксиды металлов), которые придают этим материалам дополнительные свойства и могут оказывать влияние на активность полученных катализаторов [4, 5].

В данной работе был синтезирован ряд никельсодержащих катализаторов, нанесенных на шунгитовую пыль. Было проведено исследование влияния метода синтеза, времени синтеза, природы прекурсора металлсодержащей фазы, методов пред- и постобработки на структуру, состав и каталитическую активность полученных композитов. Синтез катализаторов проводился методом пропитки по влагоемкости, а также осаждения в субкритической воде. Проведено варьирование времени контакта носителя (шунгита) с прекурсором. В качестве солей-предшественников никельсодержащей фазы использовались нитрат, хлорид и ацетат никеля.

Отмечно, что при нанесении никельсодержащей фазы методом пропитки по влагоемкости площадь поверхности полученного композита снижается в 5-10 раз по сравнению с исходным носителем. При этом наименьшее снижение площади поверхности было отмечено при времени контакта 15 минут. Однако содержание

никеля в этом случае было в 1,5 раза меньше расчетного, что указывает на неполную адсорбцию прекурсора. При времени контакта 30 и 60 минут на поверхность шунгита адсорбируется 80 и 95 % от расчетного содержания никеля. Увеличение времени контакта носителя и пропиточного раствора ведет к снижению площади поверхности образцов. Более полное осаждение было отмечено при использовании нитрата и ацетата никеля в качестве прекурсора.

При нансении никельсодержащей фазы в среде субкритической воды отмечено двукратное возрастание площади поверхности композита. Такое увеличение предположительно связяано с перестройкой пористой системы носителя (перекристаллизацией минеральной фазы), а также частичным вымыванием минеральной фазы (в частности, оксидов щелочных и щелочноземельных металлов). При этом синтез катализаторов в течение 15 минут приводит практически к полному осаждению никеля на поверхность шунгита в независимости от используемого прекурсора. Также необходимо отметить, что последующее прокаливание полученных композитов ведет к увеличению площади поверхности в 1,3 раза для всех исследуемых образцов.

Анализ каталитической активности полученных катализаторов проводился в процессах деоксигенации стеариновой кислоты и анизола, а также в процессе деполимеризации лигнина. Катализаторы, полученные осаждением в субкритической воды, показали более высокую активность в конверсии соединений биомассы по сравнению с композитами, полученными пропиткой по влагоемкости. Все исследуемые образцы обеспечивали высокую (около 90%) селективнсть к углеводородам при деоксигенации, а также показали высокую эффективность в гидрогенолизе лигнина с получением фенольных и ароматических соединений.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 22-79-10096.

Литература:

[1] Stepacheva A.A., Markova M.E., Lugovoy Y.V., Kosivtsov Y.Yu., Matveeva V.G., Sulman M.G. // Catalysts. 2023. V. 13. P. 655.
[2] Matsagar B.M., Kang T.C., Wang Z.Y., Yoshikawa T., Nakasaka Y., Masuda T., Chuang L.C., Wu K.C.W. // React. Chem. Eng. 2019. V. 4. P. 618–626.
[3] Huang H., Yan M., Yang C., He H., Jiang Q., Yang L., Lu Z., Sun Z., Xu X., Bando Y. // Adv. Mater. 2019. V. 31. P. 1903415.
[4] Mosin O. V., Ignatov I. // Journal of nano and microsystem technique. 2013. V. 1. P. 32–40.
[5] Казанкапова М.К., Наурызбаев М.К., Ефремов С.А., Ермагамбет Б.Т., Нургалиев Н.У., Нечипуренко С.В. // Химия твердого топлива. 2019. № 4. С. 59-66.

СД-4-68

Создание магнитных нанобиокатализаторов на основе иммобилизованной целлюлазы

Сульман А.М., Гребенникова О.В., Молчанов В.П., Тихонов Б.Б., Матвеева В.Г.
Тверской государственный технический университет, Тверь, Россия
matveeva@science.tver.ru

В настоящее время актуальным является поиск эффективных способов биотрансформации целлюлозного материала в устойчивые биохимические продукты как новейшее биотехнологическое направление. Необходимо создавать нанобиокатализаторы, которые будут стабильны при гетерогенном катализе без ущерба для их каталитической активности. Экологически благоприятным способом переработки биомассы является использование ферментов, которые разлагают целлюлозу до глюкозы. Три основных фермента («ферменты целлюлолитического комплекса») разлагающих целлюлозу, в совокупности известны как целлюлаза (CEL). Основная функция целлюлазы включают гидролиз полимерной целлюлозы до мономера глюкозы. Полная деградация молекулы целлюлозы будет достигнута за счет действия всех трех ферментов. Первым ферментом, участвующим в разложении целлюлозы, является эндоглюканаза (EG) (1,4-β-D-глюкан-4-глюканогидролазы; КФ 3.2.1.74), который воздействует на гликозидные связи внутри молекулы целлюлозы. Восстанавливающие или не восстанавливающие концы целлюлозы затем дополнительно разлагаются экзоглюканазой (КФ 3.2.1.91 и КФ 3.2.1.74) с образованием либо целлобиозы, либо глюкозы. Полный процесс гидролиза не происходит без фермента β-глюкозидазы (BGL) (КФ 3.2.1.21), который действует на целлодекстрины и целлобиозу, полученные в результате предшествующих действий ферментов, и преобразуется в глюкозу [1]. Целлюлозные ферменты, включая целлюлазу, играют важную роль в биотехнологических процессах в пищевой, косметической, моющей, целлюлозно-бумажной и смежных отраслях промышленности. Низкие термическая стабильность и устойчивость целлюлазы при хранении, наличие примесей, утечка фермента и невозможность повторного использования создают большие проблемы во всех этих процессах. Эти проблемы можно преодолеть путем создания эффективных моно- и биферментных магнитных нанобиокатализаторов для биотрансформации целлюлозосодержащих отходов в продукты с повышенной добавочной стоимостью, в том числе и биотопливо.

Носители, содержащие магнитные наночастицы (НЧ), для каталитических и биокаталитических систем, получили значительное внимание, поскольку они позволяют улучшить интенсификацию процесса и экономию как энергии, так и материалов за счет магнитного отделения [2-4]. В процессах периодического действия магнитная сепарация обеспечивает легкое отделение катализатора и его дальнейшее повторное использование.

СД-4-68

В данной работе показаны основные преимущества магнитных носителей для иммобилизации ферментов и влияние их структурных особенностей на биокаталитические свойства. В рамках представляемой работы проведен синтез магнитных носителей методом *in-situ* кристаллизации наночастиц магнетита в мезопорах исходных носителей: оксида кремния, аминофункционализированного сверхсшитого полистирола. Получены данные по варьированию условий синтеза (соотношение носитель : нитрат железа, время перемешивания, количество этиленгликоля, время и температура отжига) для получения наночастиц магнетита оптимального размера. Проведено исследования магнитных мезопористых носителей физико-химическими методами: сканирующей электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, вибрационного магнитометра, низкотемпературной адсорбции азота, рентгенофотоэлектронной спектроскопии, рентгенофазовый анализ, термогравиметрии, инфракрасной спектроскопии Фурье-преобразования с диффузным отражением (DRIFTS). На основе полученных магнитных носителей синтезированы нанобиокатализаторы путем иммобилизации целлюлазы (КФ 3.2.1.4, Cel, продуцированной *Trichoderma reesei* или *Aspergillus niger*) методом ковалентного связывания. Получены данные по оптимальной загрузке фермента и проведен выбор оптимальных количеств модификаторов, содержащих амино-, гидроксогруппы и сшивающего агента. Изучена зависимость активности нативных и иммобилизованных ферментов в процессе ферментативного гидролиза целлюлозы (в качестве модели использовали карбоксиметилцеллюлозу) до глюкозы, от начальной концентрации субстрата, температуры, pH, удельной концентрации иммобилизованного фермента и от скорости перемешивания.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 24-79-10042.

Литература:

[1] Sulman A.M., Matveeva V.G., Bronstein L.M. // Nanomaterialsю 2022, 12, 3796.
[2] Asmat S., Husain Q. // Mater. Sci. Eng. 2019, 99, 25-36.
[3] Lawson B.P. et al. // ACS Sustainable Chem. Eng. 2018, 6, 9845-9853.
[4] Jaquish R. et al. // Int. J. Biol. Macromol. 2018, 120, 896-905.

СД-4-69

NiCu- и CoCu-содержащие катализаторы для процесса гидроконверсии фурфурола

Сумина А.А.[1,2], Селищева С.А.[1], Яковлев В.А.[1]
1 – Институт катализа имени Г. К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия
2 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия
sumina@catalysis.ru

В условиях истощения ископаемых ресурсов, используемых для производства сырья, актуальной проблемой становится необходимость поиска возобновляемых альтернативных источников. Перспективным направлением является использование отходов пищевой, сельскохозяйственной и деревообрабатывающей промышленности, переработка которых позволяет получать множество химических соединения с добавленной стоимостью. Одним из примеров таких соединений является фурфурол, получаемый путём кислотного гидролиза гемицеллюлоз, который служит основой для синтеза ценных химических соединений [1], в том числе 2-метилфурана и фурфурилового спирта.

Фурфуриловый спирт используется в синтезе фурановых смол, как растворитель в литейном производстве, а также в фармацевтике и медицине [2], 2-метилфуран находит своё применение в качестве ароматизатора, при синтезе некоторых витаминов и в перспективе может быть использован, как октаноповышающая добавка к топливу [3]. Технология получения фурфурилового спирта из фурфурола на данный момент достигла значительного прогресса, и сейчас функционирует множество заводов, занимающихся данным процессом. Наиболее распространёнными катализаторами в этом процессе являются высокопроцентные CuCr системы, которые демонстрируют высокую селективность и долговечность. Для 2–метилфурана как продукта, требующего относительно более глубокого гидрооблагораживания фурфурола по сравнению с получением фурфурилового спирта, часто требуется присутствие катализаторов с более высокой гидрирующей способностью в сравнительно мягких условиях (150-250°C, 1–5 МПа H_2). Такие каталитические системы должны обеспечивать гидропревращение альдегидной группы до метильной с сохранением структуры ароматического кольца [4, 5]. На данный момент нет отработанной технологии получения 2-метилфурана.

В данной работе исследовались NiCu- и CoCu-содержащие катализаторы для гидроконверсии фурфурола в фурфуриловый спирт и 2-метилфуран. Эти каталитические системы рассматриваются как потенциальная замена существующим, обеспечивая эффективное превращение фурфурола в целевые продукты (в частности, 2-метилфуран, для получения которого не подходят существующие катализаторы). Были проведены испытания катализаторов в реакторе периодического действия и проточной установке, а также установлена корреляция между активностью катализаторов в целевом процессе и их физико-химическими свойствами.

Литература:

[1] Xian M. Sustainable production of bulk chemicals. – Springer Netherlands, 2016.
[2] Dietrich K., Dumont M. J., Del Rio L. F., Orsat V. //Sustainable production and consumption. 2017. № 9. P. 58-70.
[3] Kettenbach G., Stein A. Method for separating hemicelluloses from a biomass containing hemicelluloses and biomass and hemicelluloses obtained by said method : пат. 7198695 США. – 2007.
[4] Fu Z., Wang Z., Lin W., Song W., Li S. //Applied Catalysis A: General. 2017. Vol. 547. P. 248-255.
[5] Zhang J., Wu D. //Materials Chemistry and Physics. 2021. Vol. 260. P. 124152.

СД-4-70

Синтез и исследование эффективных катализаторов получения водорода с низким углеродным следом

Матус Е.В.[1,2], Сухова О.Б.[1], Ушаков В.А.[1], Яшник С.А.[1], Стонкус О.А.[1], Кузнецова И.О.[1,2], Керженцев М.А.[1], Хайрулин С.Р.[1]

1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

2 – Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

sukhova@catalysis.ru

Концепция устойчивого развития общества предполагает ответственное потребление полезных ископаемых. Однако, в настоящее время на ископаемые виды топлива (уголь, нефть, природный газ) приходится 82% использования первичной энергии, что сопровождается огромными выбросами углекислого газа CO_2 – 36.6 Гт [1]. Для снижения антропогенной нагрузки на окружающую среду необходимы новые технологии, способствующие сокращению выбросов углеродсодержащих газов. Водород является экологически чистым источником энергии, и актуальным является разработка способов его производства с низким углеродным следом. К одному из способов получения низкоэмиссионного водорода относится его синтез из биогаза (CH_4 + CO_2), источником которого может служить возобновляемое сырье – биомасса, поглощающая CO_2 для фотосинтеза в процессе своего роста [2,3]. В основе каталитического процесса лежит реакция парового риформинга биогаза (CH_4 + CO_2). Это экологически безопасный процесс, позволяющий одновременно утилизировать несколько парниковых газов (углекислый газ, метан, пары воды):

$2CH_4 + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons 3CO + 5H_2$ $\Delta rH^o298 = +227$ кДж/моль

Настоящая работа посвящена исследованию закономерностей формирования, физико-химических и функциональных свойств $Ni/Ce_{1-x}Al_xO_y$ катализаторов в зависимости от метода их приготовления (метод пропитки по влагоемкости (П), метод сложноэфирных полимерных предшественников (С)) и состава носителя (x = 0–0.5) с целью разработки эффективных катализаторов получения H_2 из парниковых газов (углекислый газ, метан, пары воды) методом пароуглекислотного риформинга метана.

Синтезирована серия катализаторов $Ni/Ce_{1-x}Al_xO_y$ при варьировании метода синтеза (метод пропитки по влагоемкости – П-серия, метод сложноэфирных полимерных предшественников – С-серия) и состава носителя (x = 0–0.5). Комплексом физико-химических методов исследованы закономерности формирования и текстурные, структурные, окислительно-восстановительные свойства образцов. Изучена их каталитическая активность и устойчивость к дезактивации в реакции пароуглекислотного риформинга метана (ПУР CH_4).

Установлено, что катализаторы $Ni/Ce_{1-x}Al_xO_y$ после прокаливания в воздушной среде при 500°C являются мезопористыми материалами, включающими в свой состав фазу флюоритоподобного твердого раствора на основе CeO_2, размер области когерентного

рассеяния которой снижается (11.0→3.4 нм) при увеличении x (0→0.5) и ниже для образцов С-серии. В катализаторах П-серии катионы Ni^{2+} стабилизируются преимущественно в составе фазы NiO, а С-серии – твердого раствора на основе CeO_2. После восстановительной активации катализаторов при 800°С происходит формирование каталитически активных металлических Nio частиц, дисперсность которых максимальна (~ 6 нм) при x = 0.2.

Показано, что функциональные свойства катализаторов $Ni/Ce_{1-x}Al_xO_y$ в реакции ПУР CH_4 улучшаются с увеличением мольной доли алюминия в составе носителя: при изменении x от 0 до 0.2 конверсия CH_4 возрастает от 67 до 93%, конверсия CO_2 – от 66 до 89%, выход H_2 – от 72 до 95% при 800°С. Определено, что скорость образования углеродистых отложений в реакции ПУР CH_4 снижается с ростом x (4.5 → 1.5 мгС/$г_{кат}$·ч) и при использовании для синтеза катализаторов $Ni/Ce_{1-x}Al_xO_y$ метода сложноэфирных полимерных предшественников (31.7 → 1.5 мгС/$г_{кат}$·ч).

Выявлено, что активность и устойчивость к дезактивации выше для катализаторов С-серии, что коррелирует с усилением степени взаимодействия Ni–носитель. Катализатор оптимального состава $Ni/Ce_{0.8}Al_{0.2}O_{1.9}$, полученный методом сложноэфирных полимерных предшественников, обеспечивает при 800°С стабильный в течение 24 ч выход H_2 ~95 % при высокой конверсии (> 90 %) исходного сырья – парниковых газов (CH_4 + CO_2).

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0033).

Литература:

[1] World Energy Outlook 2022, IEA.
[2] Rosset M., Féris L.A., Perez-Lopez O.W. // Int. J. Energy Res. 2022. Vol. 46. P. 22664–22678.
[3] Matus E., Kerzhentsev M., Ismagilov I., Nikitin A., Sozinov S., Ismagilov Z. Energies. 2023. Vol. 16. Art. 2993:1-21.

СД-4-71

Разработка безрастворного метода синтеза кобальтсодержащих катализаторов гидролиза боргидрида натрия

Сухоруков Д.А., Дмитрук К.А., Муха С.А., Булавченко О.А., Комова О.В., Симагина В.И., Нецкина О.В.

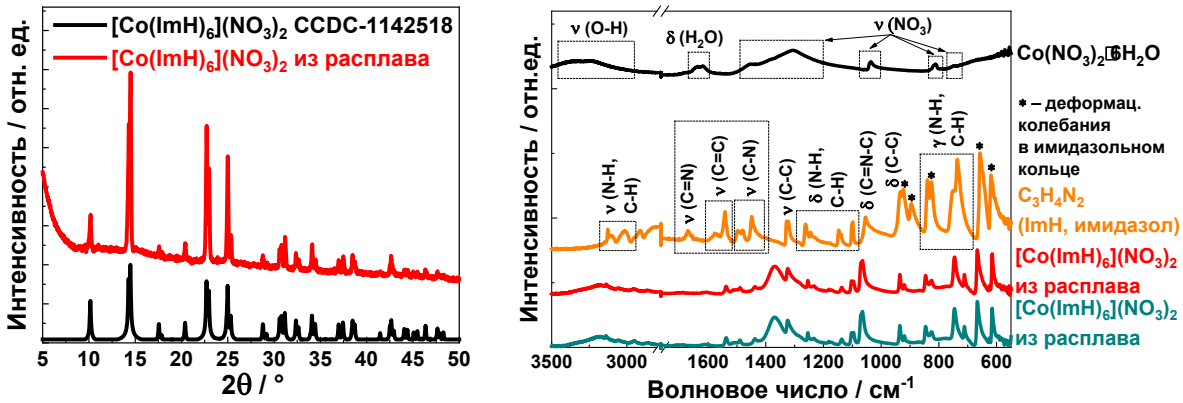
Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

sukhorukov@catalysis.ru

На сегодняшний день существует необходимость адаптации разрабатываемых технологий хранения водорода для компактных источников электроэнергии на топливных элементах. Учитывая высокую водородную емкость, наиболее перспективны химически связанные формы водорода, например боргидрид натрия [1]. При этом увлажнённый водород генерируется сразу после добавления воды к гидриду.

$$NaBH_4 + 4H_2O \rightarrow NaB(OH)_4 + 4H_2\uparrow$$

В присутствии катализаторов этот процесс может протекать даже при отрицательных температурах окружающей среды, поэтому гидриды перспективны для получения водорода в Арктической зоне. Среди катализаторов особое внимание уделяется системам на основе оксида кобальта, поскольку для них характерна высокая активность и стабильность в гидролизе $NaBH_4$ [2]. В нашей статье [3] было отмечено, что способ приготовления оксида кобальта влияет на его каталитические свойства. В развитие обнаруженной закономерности был предложен новый подход к безрастворному синтезу кобальтовых катализаторов, основанный на горении энергоемких комплексов кобальта. Отметим, что исходные комплексные соединения также были синтезированы без использования растворителей, что соответствует принципам «Зеленой химии». В качестве энергоемких лигандов использовали имидазол, пиразол и этилендиамин, а в роли окислителя – нитрат- или перхлорат-анионы. Образование комплексных соединений кобальта было подтверждено методами ИК-НПВО и РФА (Рис. 1).



(а) (б)

Рис. 1. Дифрактограмма (а) и спектр ИК-НПВО (б) для $[Co(ImH)_6](NO_3)_2$

Синтезированные комплексы кобальта нагревали на воздухе выше критической температуры теплового взрыва, что инициировало их газификацию с образованием высокодисперсной конденсированной фазы, представляющей собой частицы оксида кобальта [4]. Методом обратного моделирования с генетическим алгоритмом описана кинетика образования оксидной фазы кобальта, определены стадии высокотемпературной трансформации комплексов и их кинетические параметры.

Полученные образцы были испытаны в гидролизе $NaBH_4$ при варьировании температуры. Показано, что в начальный период реакции наблюдается медленное выделение H_2, затем скорость резко возрастает. Установлено, что на этой стадии происходит восстановление кобальта с формированием активной фазы катализатора. Длительность этой стадии определяется состоянием кобальта, зависящим от условий газификации и состава исходного комплекса. После стадии активации выделение H_2 описывается уравнением нулевого порядка. При этом найденные значения энергии активации очень близки, несмотря на разную скорость газогенерации (Рис. 2).

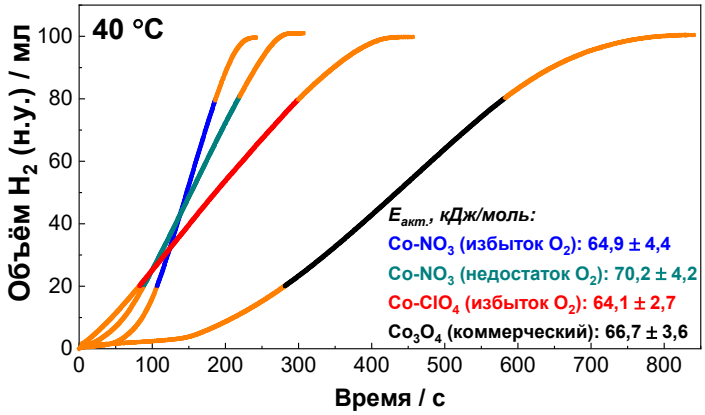


Рис. 2. Зависимость выделившегося водорода от времени.

Следует обратить внимание, что все образцы кобальтовых катализаторов, полученные методом горения, характеризуются более высокой активностью по сравнению с коммерческим оксидом кобальта. Таким образом, продемонстрирована перспективность данного подхода к синтезу кобальтсодержащих катализаторов из энергоемких комплексных соединений для получения водорода гидролизом $NaBH_4$.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ИК СО РАН (проект FWUR-2024-0034).

Литература:

[1] Muir S.S., Yao X. // Int. J. Hydrogen Energy. Elsevier Ltd, 2011. Vol. 36, № 10. P. 5983–5997
[2] Edla et al. // Appl. Catal. A Gen. Elsevier B.V., 2016. Vol. 515. P. 1–9
[3] Simagina V.I. et al. // Catalysis Today. 2015. V.242. NPart A. P.221-229.
[4] Komova et al. // Nanomaterials. 2021. Vol. 11, № 12

СД-4-72

Разработка и изучение высокоэффективных катализаторов орто-пара конверсии водорода на основе МОКП

Сырцов Д.А., Порываев А.С., Федин М.В.
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия
d.syrtsov@g.nsu.ru

Применение жидкого водорода в качестве топлива является перспективной альтернативой ископаемому топливу. Молекулярный водород может существовать в виде двух ядерных спиновых изомеров - ортоводорода и параводорода; однако безопасное хранение и транспортировка могут быть реализованы лишь для параводорода. Поэтому сжижаемый водород подвергается орто-пара конверсии с использованием парамагнитных катализаторов. В промышленности для орто-пара конверсии водорода обычно используются катализаторы на основе оксидов железа (например, Ionex®). Однако эти материалы имеют достаточно низкую пористость и доступность ионов металлов для водорода. С другой стороны, пористость и доступность парамагнитных ионов металлов для водорода намного выше в металлорганических координационных полимерах (МОКП), которые в последние годы привлекают значительное внимание научного сообщества. Одними из главных недостатков МОКП в качестве катализаторов является низкая устойчивость к термическому и механическому воздействию, а также дороговизна производства из-за использования органических реагентов и токсичных растворителей. Поэтому ключевыми проблемами на пути промышленного использования МОКП в качестве катализаторов являются: масштабирование и формование, в связи с этим, для разработки эффективного катализатора должны быть рассмотрены МОКП, обладающие потенциалом к крупнотоннажному производству, а также необходимо разработать методы формования с целью получения механически прочных частиц необходимого размера.

В данной работе изучена эффективность катализаторов на основе МОКП содержащих парамагнитные ионы металлов в процессе орто-пара конверсии водорода. В качестве объектов исследования были выбраны МОКП, обладающие высоким потенциалом к масштабированию и высокой эффективностью в процессе орто-пара конверсии водорода. Также было изучено влияние условий активации для некоторых МОКП на эффективность катализа. Разработаны подходы к формованию рассматриваемых МОКП с целью получения механически прочных и каталитически активных материалов.

Благодарность «Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-10239»

СД-4-73

Кинетический анализ режима дистрибьютора на мембранном катализаторе

Губин С.А., Макаров А.С., Скудин В.В., Тарасенко М.А., Филимонов М.Е.
Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия
tarasenko.m.a@muctr.ru

В настоящем время рассматривается шесть концепций мембранных реакторов, связанных с различными аспектами химических процессов, требующих применения мембран внутри реактора. Применение мембран, которые разделяют две конкретные части реактора (ретентат и пермеат), потенциально может улучшить различными способами производительность химических реакторов по сравнению с традиционными концепциями реакторов со стационарным или псевдоожиженным слоем катализатора и селективной мембраной.

Одной из менее изученных является концепция повышения селективности за счет оптимизированного дозирования реагентов, известного как режим «Дистрибьютор» [1]. Такие мембранные реакторы применяются для последовательных и параллельных реакций [2]. В этом режиме мембранные катализаторы (МК) регулируют скорость химических превращений, влияя на процессы транспорта веществ в пористой структуре МК при определенных условиях. Особенно это характерно для реакций с большими тепловыми эффектами, где основной задачей является равномерное распределение одного из компонентов по слою катализатора в меньших концентрациях. Их способность к интенсификации процессов взаимодействия достигается за счет активированного массопереноса, обусловленного тангенциальным температурным градиентом вблизи стенок канала каталитического слоя [3-4].

В данной работе реагенты подавались в реактор и на каталитическую поверхность раздельно в ходе процесса углекислотной конверсии метана (УКМ). Кроме того, была представлена кинетическая схема УКМ, где этапы процесса изображены в первом столбце таблицы 1. В таких каталитических системах возникает эффект теплового скольжения, который позволил предложить кинетическую схему и математическое описание. В этой схеме учитывается образование циркуляционного контура, в котором потоки в поровых каналах энергетически связаны, что дает возможность воздействовать на любой из потоков и управлять каталитическим процессом, изменяя воздействия на потоки. В рамках исследования проводилось кинетическое сравнение режима дистрибьютора с одним из режимов контактора.

Целью данного исследования является определение возможного влияния раздельной подачи реагентов на константы скоростей промежуточных стадий в

процессе УКМ на пористом мембранном катализаторе и установление его влияния на равновесие в системе.

Таблица 1. Удельные константы скоростей стадий при различных температурах и значения энергии активации в режиме дистрибьютора

Реакция	K, $\frac{см^3}{г \cdot с}$	Мембранный реактор			Ea, кДж/моль
		800	850	870	
$CH_4 = C + 2H_2$ (I)	$k_1 \rightarrow$	16,5	46	58	188
	$k_2 \leftarrow$	4,5	0,9	0	-
$C + CO_2 = 2CO$ (II)	$k_3 \rightarrow$	19	14	12	-66
	$k_4 \leftarrow$	0	0	0	-
$CO_2 + H_2 = CO + H_2O$ (III)	$k_5 \rightarrow$	0,6	4,6	2	-
	$k_6 \leftarrow$	2	17,5	33	414
$C + H_2O = CO + H_2$ (IV)	$k_7 \rightarrow$	25	48	74	152
	$k_8 \leftarrow$	0	0,35	0,75	-

Из таблицы видно, что константы прямых реакций всех гетерогенных промежуточных стадий (I, II, IV) больше констант обратных реакций для этих же стадий, что свидетельствует об их практически полной необратимости за некоторыми исключениями. Сильнее всего влияние режима дистрибьютора сказалось на обратной реакции водяного газа (III). При распределении CO_2 во внутренний объём мембраны константы обратной реакции, то есть константы паровой конверсии CO, будут на порядок превышать константы прямой реакции и значительно возрастать с увеличением температуры. Значит, равновесие в этой гомогенной стадии смещается в сторону образования водорода и исходного вещества – CO_2.

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

Литература:

[1] Membrane Reactors: Distributing Reactants to Improve Selectivity and Yield. Edited by Andreas Seidel-Morgenstern Copyright © 2010 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim ISBN: 978-3-527-32039-4.
[2] Jose G. Sanchez Marcano, Theodore T. Tsotsis. Catalytic membranes and membrane reactors – Wiley-VCH, 2002. – p. 252. – ISBN 3-527-30277-8.
[3] Gavrilova, N.N.; Sapunov, V.N.; Skudin, V.V. Intensification of dry reforming of methane on membrane catalyst. Chem. Eng. 2019, 374, 983–991.
[4] Gavrilova, N.; Gubin, S.; Myachina, M.; Sapunov, V.; Skudin, V. Intensification of Dry Reforming of Methane on Membrane Catalyst: Confirmation and Development of the Hypothesis. Membranes 2022, 12, 136.

СД-4-74

Влияние способа введения предшественников серебра на свойства магнитоизвлекаемых катализаторов Ag/FeO_x для восстановления нитроароматических соединений

Таратайко А.В., Кузнецов Т.А., Мамонтов Г.В.
Томский государственный университет, Томск, Россия
taratayko1997@mail.ru

Применение оксидов переходных металлов в качестве носителя для Ag-содержащих катализаторов способствует стабилизации наночастиц серебра и кооперации активных центров Ag и MeO_x за счет особенностей взаимодействия металл–оксид металла, что, в свою очередь, ведет к увеличению их каталитической активности в окислительных [1] и восстановительных процессах [2]. Среди многообразия оксидов железа особый научный интерес представляют такие фазы как магнетит Fe_3O_4 и маггемит γ-Fe_2O_3, которые обладают ферримагнитными свойствами [3]. Это позволяет легко извлекать дисперсные частицы катализатора на основе FeO_x из жидкофазной реакционной среды или улавливать уносимые газовым потоком частицы на выходе из реактора с помощью магнитного поля [4]. Тем самым, ферримагнитные и малотоксичные оксиды железа перспективны в экологических каталитических процессах нейтрализации и разложения органических загрязнителей в водных растворах и газовых выбросах. Данная работа направлена на изучение влияния способа введения предшественников серебра на физико-химические и каталитические свойства систем Ag/FeO_x на основе ферримагнитных фаз оксида железа.

Носитель FeO_x синтезирован методом соосаждения солей Fe^{2+} и Fe^{3+} водным раствором аммиака. Катализаторы Ag/FeO_x синтезированы методами соосаждения солей Fe^{2+} и Fe^{3+} водным раствором NH_3 в присутствии Ag^+ (образцы *co-prec.*), а также пропиткой по влагоемкости свежеприготовленного (образцы *imp.*) или предвосстановленного в потоке H_2/Ar носителя растворами $AgNO_3$ или $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ (образцы *red. imp.*). Образцы исследованы физико-химическими методами анализа: РФА, ТПВ-H_2, низкотемпературной сорбцией азота и др. Исследование каталитических свойств полученных систем проводилось в реакции восстановления 4-нитрофенола в 4-аминофенол борогидридом натрия $NaBH_4$ при комнатной температуре и атмосферном давлении.

Использованные подходы синтеза позволяют получать микро-мезопористый носитель с удельной поверхностью ~120 $м^2$/г, которая снижается до ~65–90 $м^2$/г при нанесении серебра. Согласно данным РФА (рис. 1а), для носителя формируется фаза, промежуточная между γ-Fe_2O_3 и Fe_3O_4, с размером частиц ~10 нм, а для серебра, нанесенного восстановительной пропиткой и соосаждением, формируется наноразмерное металлическое серебро (ОКР до 25 нм). Методом ТПВ-H_2 (рис. 1б) показано взаимодействие оксида железа и нанесенного серебра: при температуре 100–

250 °C происходит совместное восстановление $Ag^+ \rightarrow Ag^0$ и γ-$Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ за счет спилловера активного водорода с серебра на оксид железа, в то время как для чистого носителя восстановление γ-$Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ происходит при 250–375 °C.

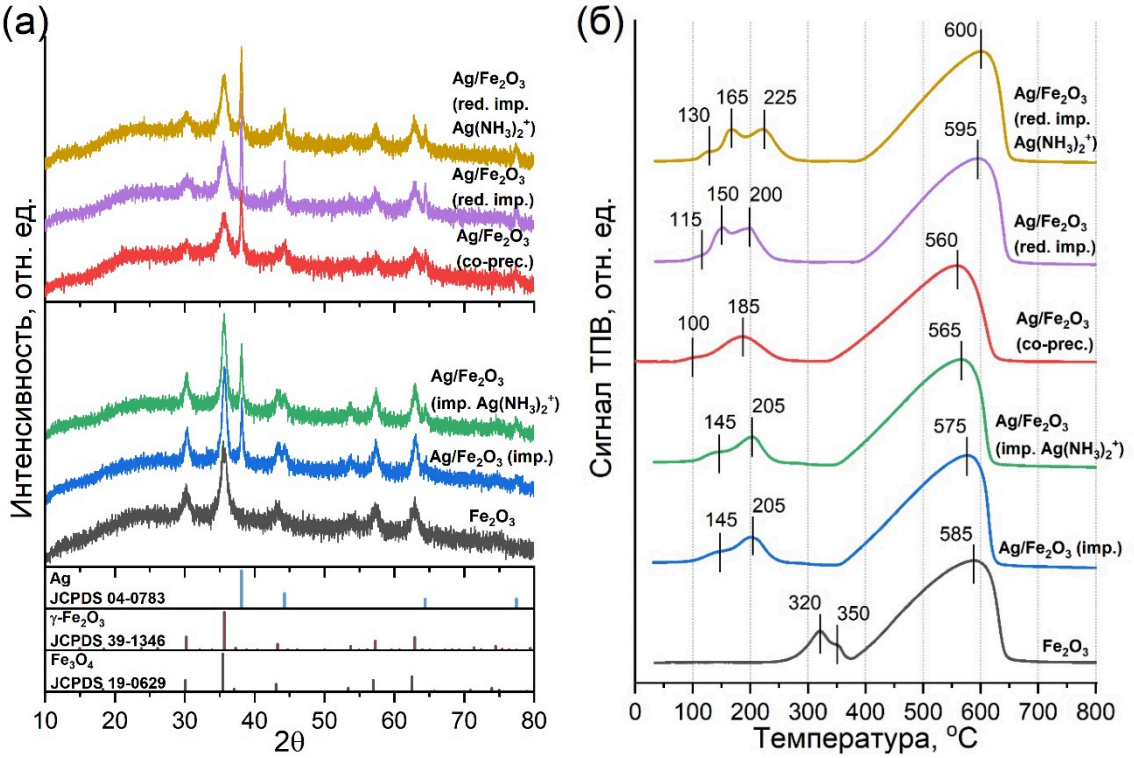


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы (а) и профили ТПВ-H_2 (б) полученных образцов

Было установлено, что наибольшую активность в реакции восстановления 4-нитрофенола демонстрирует катализатор Ag/Fe_2O_3 (*red. imp.*) (k = 2,63 мин$^{-1}$) благодаря формированию активных дисперсных металлических наночастиц серебра на поверхности FeO_x. Однако, катализатор Ag/Fe_2O_3 (*co-prec.*) демонстрирует наименьшую активность (k = 0,45 мин$^{-1}$) из-за меньшей активной поверхности и включения частиц Ag в FeO_x. Также, была продемонстрирована возможность отделения катализаторов от реакционной смеси с помощью магнита.

Таким образом, на каталитическую активность существенно влияет распределение и состояние частиц Ag в катализаторах, которое, в свою очередь, зависит от способа введения предшественников серебра и характера их взаимодействия с носителем.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 23-73-10152.

Литература:

[1] Mikheeva N.N., Zaikovskii V.I., Larichev Y.V., Mamontov G.V. // Materials Today Chemistry. 2021. V. 21. 100530.
[2] Tarataiko A., Kolobova E., Mamontov G. // Catalysts. 2022. V. 12. 1393.
[3] Natarajan S., Harini K., Gajula G.P., Sarmento B., Neves-Petersen M.T., Thiagarajan V. // BMC Materials. 2019. V. 1. 2.
[4] Qu J., Ren C., Dong Y., Chang Y., Zhou M., Chen X. // Chemical Engineering Journal. 2012. V. 211–212. P. 412–420.

СД-4-75

Перспективные составы сетчатых катализаторов высокотемпературного разложения закиси азота в промвыбросах производств азотной кислоты

Тушканов И.М., Кедров В.В., Сидорук К.Н.
Общество с ограниченной ответственностью «Экострим», Москва, Россия
k.sidoruk@ecostream.tech

В XXI веке закись азота входит в основную группу загрязнителей окружающей среды на предприятиях азотной промышленности [1]. Загрязняющий потенциал закиси азота в 273 раза выше, по сравнению с выбросами углекислого газа в атмосферу [2]. В промышленности наибольшее количество закиси образуется в процессе окисления аммиака и его содержание в газовых выбросах производств может достигать до 11 об. %. В связи с этим поиск и разработка эффективных каталитических систем разложения N_2O в газовых выбросах производств азотной кислоты – важная экологическая и прикладная задача. Одной из перспективных технологий удаления закиси азота рассматривается каталитическое высокотемпературное разложение одновалентного оксида азота N_2O на катализаторах сетчатого типа.

Целью данной работы является оценка каталитической активности составов катализаторов на основе сетчатых полиметаллических систем в процессе высокотемпературного разложения закиси азота.

Каталитические испытания проводились на лабораторной установке в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора, который представляет собой цилиндр с внутренним диаметром 80 мм. Реактор помещен в защитный кожух, в котором осуществляется его обогрев. Температура контролируется датчиком температуры в слое катализатора с помощью термопары типа ХА (хромель-алюмель). Измерение концентрации N_2O осуществлялось с помощью газоанализатора «ЕН7000-ИК» производства АО «ЭНАЛ».

Катализатор представлял собой металлическую сетку из сплава марки Х23Ю5Т с диаметром проволоки 0,25 мм, предварительно окисленную на воздухе при температуре 970^0С в течение 1 часа, с нанесенной каталитической фазой в количестве 2-4 % (масс). Использование в качестве структурированного носителя металлической сетки из сплава марки Х23Ю5Т потребовало разработки ряда технологических приемов по нанесению покрытий, обеспечивающих их высокие функциональные свойства. Составы каталитических фаз указаны в Таблице 1.

Таблица 1 – Составы образцов катализаторов

№ п/п	Состав каталитической фазы	Подслой	Степень превращения N_2O, %
1	$La_{0,6}Sr_{0,4}CoO_3$	Al_2O_3 (1.7 % масс.)	100
2	$LaFe_{0,4}Ni_{0,6}O_3$	CeO_2 (2.5 % масс.)	97,6
3	$Fe_{1,6}AlLa_{0,06}O_3$	Al_2O_3 (3.6 % масс.)	100
4	$SrFe_8Al_4O_{19}$	Al_2O_3 (3.6 % масс.)	90

Каталитический картридж размещался в реакторе по центру с поперечным течением газового потока и состоял из 5 шт. полиметаллических сеток. Модельная газовая смесь содержала 0,1% N_2O, 2% O_2 и 97,9% N_2. Условия проведения процесса соответствовали: температуре 900±10 °C и атмосферном давлении, объемной скорости подачи газа 15 л/ч (60000 $час^{-1}$). Значения фиксировались после прекращения колебаний.

Установлено, 11 перспективных каталитических составов, наиболее высокую активность показали образцы, приведенные в таблице. Для этих образцов температура достижения 100%-ной конверсии закиси азота находится в диапазоне 600-900°C. При этом термическая обработка сетчатого катализатора при высокой температуре увеличивает конверсию N_2O, особенно для составов из перовскита.

Литература:

[1] Kumar S. et al. Catalytic N2O decomposition on Pr0. 8Ba0. 2MnO3 type perovskite catalyst for industrial emission control //Catalysis Today. – 2012. – Т. 198. – №. 1. – С. 125-132.
[2] Zhang Y. et al. Advances in catalytic decomposition of N2O by noble metal catalysts //Catalysts. – 2023. – Т. 13. – №. 6. – С. 943.
[3] Dacquin J. P., Dujardin C., Granger P. Surface reconstruction of supported Pd on LaCoO3: Consequences on the catalytic properties in the decomposition of N2O //Journal of Catalysis. – 2008. – Т. 253. – №. 1. – С. 37–49.

СД-4-76

Включение процессов на железо-марганцевом и углеволокнистом железо-никелевом катализаторах в гибкую технологическую систему через присоединение к хордовой эстакаде

Лещенко Д.В., Максимов Н.М., Тыщенко В.А., Докучаев И.С., Кочергин А.Н., Пивсаев В.Ю., Востриков П.А.
Самарский государственный технический университет, Самара, Россия
vladimir.al.tyshchenko@gmail.com

В работе рассмотрены вопросы включения в технологическую цепочку получения растворителя, отдельного реакторного модуля с железо-марганцевом катализатором, для получения в продукте примеси непредельных углеводородов, появление которых в состав положительно сказывается на его отмывающей способности, а также применения углеволокнистого железо-никелевого катализатора для дожига пиролитических газов.

Гибкая технологическая система [1] представляет собой комплекс оборудования и аппаратов, состоящий из технологических блоков, изготовленных в габаритах морских контейнеров, соединяющихся посредством хордовых эстакад. Особенность применяемой технологии заключается в том, что возможна перестановка блоков относительно друг друга и непосредственно хордовой эстакады, а также наращивание количества блоков и технологических процессов.

При добавлении новых блоков в линию возможно получение иных или улучшенных по основным характеристикам продуктов. При подключении дополнительных копий уже установленных блоков к системе возможно увеличение производительности гибкой технологической системы, вследствие чего она может быть легко расширена или сокращена в зависимости от спроса на продукцию, что позволит также снизить затраты на строительство и эксплуатацию объектов, благодаря применению модульных конструкций.

В качестве катализатора процесса использован образец железомарганцевого катализатора (оксид железа – 20,50 % масс., оксид марганца – 19,38 % масс. и оксиды металлов переменной валентности) на основе природного материала. Данный образец способен инициировать полезные для процесса реакции дегидрирования, изомеризации, трансалкилирования и крекинга [2].

Проведен процесс пиролиза фракции НК-180 °С в присутствии 10 $см^3$ образца катализатора на установке проточного типа при температуре 650 °С и времени контакта 40 минут. Жидкий продукт превращения подвергали сравнительным испытаниям на растворяющую способность образца асфальто-смолистых отложений. Проведено два эксперимента – растворение 2 г образца отложений с использованием исходной фракции НК-180 °С и полученного катализата.

Эксперименты проведены с использованием химического стакана, магнитной мешалки, и сетки для загрузки растворяемого образца при температуре 25 °С с

последовательными стадиями растворения и взвешивания образцов на аналитических весах. Результаты исследования растворяющей способности представлено на рисунке 1.

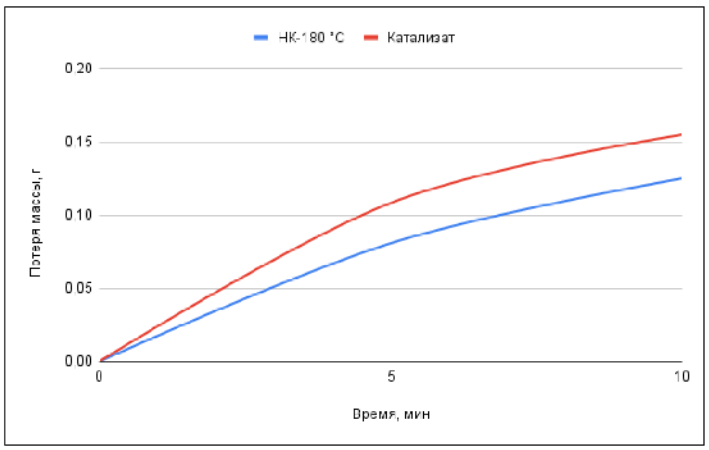


Рис. 1. Влияние природы растворителя на результаты растворения

При использовании в качестве растворителя полученного катализата можно получить более полное растворение асфальто-смолистых отложений. Наблюдается прирост растворенной массы отложений в 34 % масс. при 5 минутах растворения и прирост в 23,8 % масс. при 10 минутах растворения, что свидетельствует об эффективности применения исследуемого образца катализатора для увеличения растворяющей способности светлых нефтяных фракций.

Для окисления отходящих газов пиролиза установки проточного типа был разработан катализатор, представляющий из себя вуаль из углеволокна с нанесенным на нее электрохимическим способом металлами, представленными Fe и Ni.

Исходя из полученных данных можно сделать вывод о возможности дожига в диапазоне температур 400-550 °С углеводородных газов, в том числе образующихся в процессе каталитического пиролиза, с получением углекислого газа. В свою очередь, повышение температуры процесса позволяет увеличить выход углекислого газ на 45 % масс. при полной конверсии метана. Повышение массовой доли и-бутана и н-бутана связано с их неполным превращением и уменьшением содержания углеводородов C_1-C_3.

Литература:

[1] Патент №2750660 Гибкая производственная система, Красников П.Е., Лещенко Д.В., Трофимов Н. В. [и др.]
[2] Максимов Н.М., Зурнина А.А., Докучаев И.С. [и др.] // Химия и технология топлив и масел. 2020. № 6(622). С. 14-18.

СД-4-77

Облагораживание тяжелых нефтей в присутствии бикомпонентных in-situ катализаторов

Уразов Х.Х., Свириденко Н.Н., Сергеев Н.Н.
Институт химии нефти СО РАН, Томск, Россия
urazovhh@gmail.com

Основной проблемой переработки тяжелых нефтей является высокое содержание в них смолисто-асфальтеновых веществ (САВ). Имея в своем составе гетероатомные фрагменты, они способны адсорбироваться на активных центрах катализаторов с последующей конденсацией в продукты уплотнения, что в конечном итоге сопровождается дезактивацией катализатора. В связи с этим, существует потребность в разработке новых каталитических систем, способных селективно превращать высокомолекулярные компоненты нефти в ценные продукты с наименьшим выходом нефтяного кокса. Особый интерес вызывают дисперсные каталитические системы, образующиеся in-situ, на основе соединений никеля и кобальта, которые демонстрируют высокую эффективность в процессе каталитического крекинга тяжелых нефтей с целью увеличения выхода светлых фракций. Однако, катализаторы на основе наночастиц, в частности Co и Ni, нестабильны и способны к агломерации, и как следствие снижению каталитической активности. Решением этой проблемы может выступать предварительное растворение предшественников катализаторов в полярных органических растворителях, например, ацетон [1]. Целью работы является установления влияния типа и количества предшественников катализаторов, образующихся in-situ, на основе оксидов никеля и кобальта на состав и структуру продуктов каталитического крекинга тяжелых нефтей.

Объектами исследования были выбраны тяжелые нефти Зюзеевского (ЗН) и Ашальчинского (АН) месторождений, которые характеризуются высоким содержанием смолисто-асфальтеновыми веществ и низким выходом топливных фракций (рисунок 1 и рисунок 2). В качестве предшественников катализаторов, образующихся in-situ, выступали $Ni(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ и $Co(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ (ООО «РЕАХИМ»), растворенных в ацетоне в соотношении 1:1 по массе. Количество прекурсора катализатора варьировали в диапазоне от 0,1 до 0,5 %мас. в перерасчете на оксиды металлов. Крекинг проводили при температуре 450 °C и продолжительности 80 минут.

Согласно данным анализа вещественного состава термический крекинг (ТК) ЗН и АН сопровождается увеличением выхода масел до 74,7 % и 70,4 % мас., соответственно (рисунок 1). Суммарное количество САВ в нефтях снижается, однако содержание асфальтенов в жидких продуктах АН выше, чем в исходной нефти на 1,5 % мас. Выход побочных продуктов (рисунок 2) в процессе ТК в 5,6 раз выше для ЗН, что может быть следствием низкой термической стабильности САВ, которые при крекинге образуют газ и продукты уплотнения (ПУ). Каталитический крекинг АН в присутствии $NiO+Co_3O_4$ и

$NiO+Co_3O_4$+Ацетон приводит к деструкции 61,3 % и 56,1 % отн. САВ, соответственно, при этом количество асфальтенов и ПУ ниже в эксперименте с $NiO+Co_3O_4$+Ацетон. Это является результатом наличия ацетона в системе, который, блокируя парамагнитные центры САВ, снижает их агломерацию в ПУ и конверсию в легкие компоненты. Облагораживание ЗН в присутствии $NiO+Co_3O_4$ сопровождается снижением содержания смол и асфальтенов на 42 % отн. Предварительное растворение предшественников катализатора в ацетоне приводит к незначительному росту конверсии САВ до 45,8 % отн. за счет деструкции смол. При этом выход масел при использовании $NiO+Co_3O_4$+Ацетон выше на 6,7 % мас. по сравнению с экспериментом без ацетона, что также связано с замедлением конденсации высокомолекулярных компонентов в ПУ. Противоположная картина по содержанию углеводородов после крекинга ЗН и АН в присутствии $NiO+Co_3O_4$+Ацетон, вероятно, связана со структурно-групповыми характеристиками САВ.

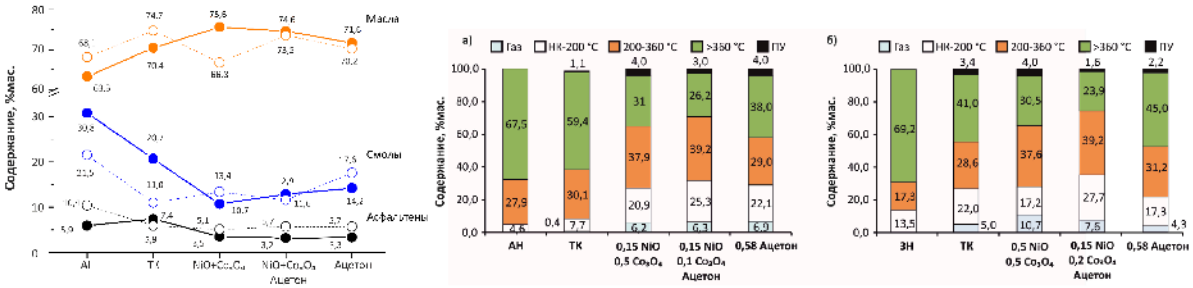


Рис. 1. Вещественный состав тяжелых нефтей после каталитического крекинга (АН – сплошная линия, ЗН – пунктирная линия)

Рис. 2. Фракционный состав и материальный баланс тяжелых нефтей после каталитического крекинга (а) АН и (б) ЗН

Каталитический крекинг ЗН и АН сопровождается увеличением выхода светлых фракциях при использовании $NiO+Co_3O_4$ до 54,8 % и 58,9 % мас., соответственно. Предварительное растворение предшественников катализатора в ацетоне приводит к росту содержания фракций, выкипающих до 360 °С, в ЗН и АН до 66,9 % и 64,5 % мас., соответственно. Анализ данных фракционного состава показал, что присутствие ацетона увеличивает выход бензиновых и дизельных фракций за счет деструкции масел, входящих в состав фракции, выкипающей выше 360 °С.

Таким образом, было установлено, что каталитический крекинг тяжелых нефтей в присутствии катализаторов, образующихся in-situ, предшественники которых растворены в ацетоне, сопровождается увеличением выхода светлых фракций за счет деструкции САВ. Присутствие ацетона в системе способствует снижению выхода ПУ и увеличению выхода светлых фракций.

Благодарности: Работа выполнена в рамках госзадания (№ проекта FWRN-2021-0005).

Литература:

[1] Urazov Kh.Kh., Sviridenko N.N., Mozhayskaya M.V., Chebodaeva V.V., Grabchenko M.V. // Petroleum Science and Technology. 2024.

СД-4-78

Влияние природы прекурсора и способа нанесения Pt на фотокаталитические свойства высокодефектного темного TiO_2

Фахрутдинова Е.Д., Зинина Е.В., Реутова О.А., Водянкина О.В., Светличный В.А.
Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия
fakhrutdinovaed@gmail.com

Водородное топливо является многообещающей альтернативой для удовлетворения растущих потребностей в энергии по сравнению с традиционными методами, основанными на сжигании ископаемого топлива. За последние несколько десятилетий экологически чистая технология фотокаталитического получения водорода вызвала значительный интерес исследователей. В настоящее время активно ведутся исследования по сочетанию дефектной структуры TiO_2 (кислородных вакансий) с наночастицами благородных металлов (Pt, Pd), как эффективной системы для различных каталитических и фотокаталитических процессов [1]. Несмотря на то, что Pt/TiO_2 является широко известной системой, исследования, направленные на оптимизацию и модификацию этой системы для повышения эффективности и стабильности, остаются актуальными, особенно при использовании высокодефектного TiO_2.

В этом исследовании импульсная лазерная абляция (PLA) металлической мишени в воде использовалась для получения темных дефектных наночастиц титана (Nd:YAG лазер, λ = 1064 нм, τ = 7 нс, $E_{имп}$ = 150 мДж, f = 20 Гц). Синтезированный этим методом TiO_2 обладает интенсивным поглощением во всем видимом диапазоне, что связано с наличием большого количества объемных дефектов [2]. Целью настоящей работы является повышение фотокаталитической активности системы Pt-темный TiO_2 в реакции фотокаталитического выделения водорода за счет увеличения дисперсности Pt без изменения дефектной матрицы носителя. Для модифицирования мы использовали различные способы введения Pt: пропитка по влагоемкости с последующим восстановлением Pt в потоке H_2/Ar, химическое восстановление $NaBH_4$ и фотовосстановление УФ излучением. В качестве прекурсоров Pt были выбраны классический H_2PtCl_6 и органический биядерный комплекс $(Me_4N)_2[Pt_2(OH)_2(NO_3)_8]$.

Полученные материалы были охарактеризованы комплексом физико-химических методов, включающих: рентгеновскую дифракцию, низкотемпературную адсорбцию азота, рентгеновский флуоресцентный анализ, метод импульсной адсорбции CO, просвечивающую микроскопию высокого разрешения. Фотокаталитическая активность тестировалась в реакции получения водорода с использованием 20 масс.% водно-глицериновой смеси при LED облучении с λ_{fl}=375 нм (0.3 Вт).

В таблице 1 представлены данные по фотокаталитической активности образцов за 3 часа облучения, в зависимости от способа модифицирования. При сравнении образцов, полученных с разными прекурсорами Pt, наибольшие выходы водорода достигаются

при применении $(Me_4N)_2[Pt_2(OH)_2(NO_3)_8]$, использование которого увеличивает дисперсность Pt. Сравнение методов модифицирования показало, что методы химического и фотовосстановления приводят к формированию большего числа мелких субнанометровых кластеров и одиночных атомов.

Фотокатализатор, полученный методом фотовосстановления демонстрирует наибольший выход водорода, что можно связать с особенностью метода при котором частицы Pt^{n+} имеют тенденцию локализоваться в областях с более высокой электронной плотностью, особенно вблизи кислородных вакансий, в этом случае кислородная вакансия играет роль «ловушки/якоря», что способствует увеличению дисперсности за счет уменьшения размеров кластеров Pt и появления одиночных атомов, иммобилизованных на поверхности темного TiO_2.

Таблица 1. Количество водорода за 3 часа фотокаталитической реакции.

Образец	Метод введения Pt	Pt прекурсор	H_2 ммоль/г
темный TiO_2	–	–	0.12
$0.5Pt_{(A)}/TiO_2$-H_2	пропитка/ H_2/Ar	H_2PtCl_6	3.12
$0.5Pt_{(C)}/TiO_2$-H_2	пропитка/ H_2/Ar	$(Me_4N)_2[Pt_2(OH)_2(NO_3)_8]$	3.30
$0.5Pt_{(C)}/TiO_2$-hv	фотовосст.	$(Me_4N)_2[Pt_2(OH)_2(NO_3)_8]$	7.83
$0.5Pt_{(C)}/TiO_2$-$NaBH_4$	хим.восст.	$(Me_4N)_2[Pt_2(OH)_2(NO_3)_8]$	7.76

Согласно данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), в основном платина находится в ионном состоянии Pt^{2+}, а увеличение выхода водорода при высокой концентрации ионной Pt можно связать с проявлением сильного взаимодействия между оксидным носителем и металлом (SMSI эффекта). Стабильность фотокатализатора $0.5Pt_{(C)}/TiO_2$-hv была протестирован в циклических исследованиях, после 8 циклов снижения фотокаталитической активности не наблюдается. Предполагается, что состояние Pt после фотокатализа не меняется, поверхностные кислородные вакансии стабилизируют состояние Pt^{2+} за счет проявления эффекта SMSI.

Благодарности: Авторы благодарят Васильченко Д.Б. (ИНХ СО РАН, г. Новосибирск) за предоставление (Me4N)2[Pt2(OH)2(NO3)8] комплекса.
Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 19-73-30026

Литература:

[1] Sun S, Wu X, Huang Z et al. // Chem Eng J. 2022. V.435. Art No 135035.
[2] Fakhrutdinova E.D, Shabalina A.V, Gerasimova M.A., et al. // Materials. 2020. V.13. P. 2054.

СД-4-79

Особенности селективного фотокаталитического окисления 5-HMF фотокатализаторами на основе темного TiO_2

Фахрутдинова Е.Д., Корепанов В.Е., Крайнюкова М.А., Голубовская А.Г., Харламова Т.С., Водянкина О.В., Светличный В.А.

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия

fakhrutdinovaed@gmail.com

На сегодняшний день растительная биомасса, включая отходы сельхозпроизводства, деревообработки и т.д., привлекает внимание как дешевое и доступное возобновляемое углеродное сырье – альтернатива нефтяным ресурсам, как в энергетике, так и в химическом производстве. Из основного компонента биомассы, лигноцеллюлозы, получают множество полезных продуктов, в том числе 5-гидроксометилфурфурол (5-HMF) [1]. 5-HMF является универсальной молекулой, из-за наличия фуранового кольца, гидроксильной и формильной групп. Селективно окисляя 5-HMF можно получать ряд востребованных полупродуктов: 2,5-диформилфуран (DFF), 5-гидроксиметилфуранкарбоновую (HMFCA), 5-формилфуранкарбоновую (FFCA), 2,5-фурандикарбоновую (FDCA) кислоты и др., являющиеся дешевым химическим сырьем в энергетической промышленности, важными прекурсорами в получении фармпрепаратов, антибактериальных средств и биополимеров на основе фурана.

В последние годы активно развивается фотокаталитические технологии селективного окисления 5-HMF [2]. В качестве перспективных фотокатализаторов рассматриваются материалы на основе простых и сложных полупроводниковых оксидов, нитрид углерода, оксид графена и т.д. Природа катализатора, условия облучения и дополнительные реагенты позволяют варьировать эффективность и продукты фотоокисления 5-HMF. Вместе с тем повышение глубины преобразования и выхода целевых продуктов при фотокатализе является актуальной задачей. Для этого необходимы тщательные исследования механизмов селективного фотоокисления, разработка эффективных катализаторов, анализ и выбор оптимальных условий проведения процесса.

В данной работе мы изучали влияние условий фотокаталитического эксперимента на окисление 5-HMF в присутствии темного высокодефектного TiO_2, полученного импульсной лазерной абляцией (Nd:YAG лазер, (λ = 1064 нм, τ = 7 нс, $E_{имп}$ = 150 мДж, f = 20 Гц). Эксперименты проводили при комнатной температуре с диодным источником излучения (λ = 375 нм, $W_{опт}$ = 2 Вт). Выбором щелочного агента варьировали pH раствора (таблица 1), составом и давлением газа изменяли насыщенность раствора кислородом. Оптимальным вариантом было использование в качестве щелочного агента Na_2CO_3, когда pH реакционной среды около 9, что увеличивает конверсию HMF и селективность по FFCA. Использование NaOH с pH больше 11 инициирует реакцию Канниццаро с

образованием HMFCA и дигидроксиметилфурана (DHMF) и поликонденсацию образующихся продуктов с образованием гуминов; эффективность фотокатализа при этом падает, основным продуктом становится HMFCA. Повышение парциального давления кислорода значительно увеличивает селективность по FFCA при сравнимых значениях конверсии. В отсутствии кислорода, при проведении реакции фотоокисления 5-HMF в инертной среде (N_2, Ar), его конверсия резко падает, HMFCA, образующаяся по реакции Канниццаро, становится основным продуктом.

Таблица 1. *Результаты фотоокисления 5-HMF темным TiO_2 за 8 часов*

№	*Щелочной агент / ловушка*	*Атмосфера / ρ, атм.*	*Конверсия 5-HMF, %*	*Продукт*		
				DFF	HMFCA	FFCA
				Селективность, %		
1	-	Воздух / 1	31,0	9,7	0,4	1,5
2	$NaHCO_3$	Воздух / 1	41,3	4,8	2,7	7,8
3	**Na_2CO_3**	**Воздух / 1**	**44,6**	**2,0**	**3,5**	**13,1**
4	NaOH	Воздух /1	30,5	0,7	10,5	1,8
5	Na_2CO_3	Воздух / 3	41,7	3,0	4,3	18,8
6	Na_2CO_3	O_2 / 1	41,8	2,5	3,7	17,4
7	Na_2CO_3	O_2 / 3	36,7	2,4	3,9	24,4
8	Na_2CO_3	N_2 / 1	7,6	0,5	20,4	0,7
9	Na_2CO_3	Ar / 1	9,4	0,5	18,5	0,6
10	-	Ar / 1	4,3	0,8	16,9	0,1
11	**Na_2CO_3/BQ**	**Воздух / 1**	**11,4**	**4,1**	**3,9**	**2,1**
12	**Na_2CO_3/Na-EDTA**	**Воздух / 1**	**26,1**	**3,2**	**5,9**	**9**
12	**Na_2CO_3/IPA**	**Воздух / 1**	**29,3**	**2,9**	**4,2**	**19,7**

Для выявления роли активных частиц, участвующих в фотоокислении 5-HMF, мы использовали «метод ловушек» и селективными поглотителями фотогенерированных дырок (h^+) и радикалов ($^{\bullet}O_2^-$, $^{\bullet}OH$). Было установлено, что добавление п-бензохинона (BQ) в качестве ловушки супероксидных радикалов приводит к значительному снижению как конверсии 5-HMF, так и селективности его окисления. Добавление Na-EDTA для связывания дырок, приводит к заметному уменьшения конверсии 5-HMF и суммарной селективности по целевым продуктам, но не столь сильному как в случае BQ. Связывание гидроксил радикалов изопропиловым спиртом (IPA) приводит к некоторому снижению конверсии, но не снижает селективность по FFCA.

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

Литература:

[1] Golubovskaya A.G., Kharlamova T.S., Gavrilenko E.A. et al. // J. Compos. Sci. 2024. V. 8. Art No 42.
[2] Kumar A., Srivastava R. // ACS Appl. Nano Mater. 2021. V. 4. P. 9080-9093

СД-4-80

Получение водорода в реакции углекислотной конверсии глицерина на катализаторах состава Ni/Al_2O_3-ZrO_2

Фионов Ю.А., Хайбуллин С.В., Семенова С.М, Жукова А.И.
Российский университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы, Москва, Россия
fionovyuri@gmail.com

Водород (H_2) представляется перспективным альтернативным источником энергии, благодаря высокой эффективности, уменьшению выбросов загрязняющих веществ и влиянию на снижение зависимости от невозобновляемых источников энергии. Глицерин – один из многообещающих видов сырья для производства H_2, поскольку он является побочным продуктом при производстве биодизельного топлива. Углекислотная конверсия глицерина (УКГ) обеспечивает улучшенный метод получения водорода [1], так как включает в себя утилизацию нежелательных выбросов CO_2, а в качестве сырья используется побочный продукт производства биодизеля. Кроме того, эту реакцию можно проводить при атмосферном давлении с высоким выходом H_2.

В данной работе анализировалась эффективность катализаторов на основе никеля со сложнооксидным алюмо-циркониевым носителем в реакции УКГ. Катализаторы были получены методом влажной пропитки [2], и их физико-химические свойства были охарактеризованы различными методами, включая РФА, H_2-ТПВ, Рамановскую спектроскопию, СЭМ, ПЭМ и др. Каталитические характеристики исследовались в проточном реакторе с неподвижным слоем при стехиометрическом мольном соотношении CO_2/глицерин = 1/1 и температуре 650°C Перед каталитическим экспериментом образцы были восстановлены *in situ* при 900°C под контролем H_2-ТПВ. Установлено, что водород образуется непосредственно при разложении глицерина и косвенно в результате реакции водяного сдвига. Показано, что присутствие катализатора способствует увеличению соотношения H_2/CO с 0.5 (без катализатора) до 1.1 в связи с повторным риформингом углерод-содержащих продуктов. Анализ характеристик катализаторов после реакции УКГ выявил наличие различных типов углерода, влияющих на стабильность катализаторов. Полученные результаты могут быть полезны для разработки высокоэффективных катализаторов на основе никеля для химической конверсии CO_2 и глицерина.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 23-29-00369.

Литература:

[1] Suffredini, D.F.P., Thyssen, V.V., de Almeida, P.M.M., Gomes, R.S., Borges, M.C., Duarte de Farias, A.M., Assaf, E.M., Fraga, M.A., and Brandão, S.T. // Catal. Today 2016.
[2] Zhukova A., Fionov Yu., Chuklina S., Mikhalenko I., Fionov A.V., Isaikina O., Zhukov D. Yu., Medeiros de Lima A. // Energy & Fuels 2024. 38. 482-498.

СД-4-81

Новые катализаторы на основе высокоэнтропийных оксидов со структурой перовскита для процессов конверсии этанола

Ханна С.А.[1], Булавченко О.А.[1,2], Ищенко А.В.[1,2], Рогов В.А.[1,2], Леонова А.А.[2], Еремеев Н.Ф.[1,2], Садыков В.А.[1,2], Беспалко Ю.Н.[1,2]

1 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

2 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

simonamged111@gmail.com

Получение водорода и синтез-газа путем конверсии углеводородов является одним из важнейших процессов для промышленности и энергетики. Экологическая и социальная ситуация вынуждает искать и развивать экологически чистые и высокотехнологичные процессы. Первым глобальным шагом к сокращению углеродного следа производства водорода/синтез-газа стала паровая конверсия этанола (ПКЭ) [1]. Этанол является возобновляемым, нетоксичным, легко транспортабельным веществом с высокой емкостью по водороду, а его конверсия имеет меньшую энергоемкость по сравнению с метаном. Более того, во многих странах биоэтанол производится в промышленных масштабах. ПКЭ интенсивно исследовалась в течение последних трех десятилетий. Другим важным направлением декарбонизации является стратегия использования CO_2 в качестве окислителя для получения ценных химических продуктов, например, производство синтез-газа методом углекислотной конверсии метана. Сочетание этих двух важнейших экологических тенденций заключается в процессе углекислотной конверсии этанола (УКЭ), который является перспективным и отвечает последним требованиям «зеленых» технологий, причем, в зависимости от целей, процесс может осуществляться как в масштабной промышленной установке, так и в мобильных установках, производящих чистый водород или синтез газ.

Основной проблемой катализаторов конверсии этанола является их быстрое зауглероживание, что приводит к их дезактивации. Высокая активность и стабильность к зауглероживанию катализаторов может быть достигнута при использовании оксидов с высокой кислородной подвижностью. Оксиды со структурой перовскита обладают высокой кислородной подвижностью и широко исследуются в качестве носителей и катализаторов в различных процессах, включая паровую и углекислотную конверсию этанола. Считается, что высокоэнтропийные оксиды должны содержать не менее пяти элементов, причём количество каждого элемента не должно превышать 35 ат % и быть не меньше 5 ат. %. Выделение таких систем в отдельную группу связано с тем, что процессы структуро- и фазообразования в них, а также диффузионная подвижность кислорода, отличаются от процессов, происходящих в традиционных материалах. Высокая энтропия смешения составляющих компонентов в этих оксидах обеспечивает также повышенную стабильность фазового состава. Методом Пекини была синтезирована серия перовскитов: $LaCr_{0.2}Mn_{0.2}Fe_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}O_3$, $LaTi_{0.2}Mn_{0.2}Fe_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}O_3$

и $LaMnO_3$. Методом пропитки синтезированы Ni-содержащие катализаторы на основе полученных перовскитов. По данным РФА все образцы, прокаленные при 700 ˚C, являются однофазным. Рассчитанный параметр решётки перовскитной фазы увеличивается при введении допирующих катионов Ti, Cr, Co, Fe, чьи радиусы больше по сравнению с Mn. По данным H_2-ТПВ для всех носителей, наблюдалось три пика, где первые два пика (до 550°C) соответствуют удалению активного поверхностного кислорода, в то время как высокотемпературное поглощение водорода связано с удалением объемного кислорода. По данным ПЭМ для частиц всех катализаторов распределение катионов в носителе однородно, а частицы оксида никеля формируют агломераты размером 20-50 нм.

Полученные носители и катализаторы были протестированы и показали высокую активность в реакциях ПКЭ и УКЭ. Для всех образцов при повышении температуры конверсии реагентов и выходы продуктов увеличиваются. Полная конверсия этанола на $Ni/LaMnO_3$ достигается при 800 °C, а для образца $Ni/LaCr_{0.2}Mn_{0.2}Fe_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}O_3$ уже при 600 °C составила 97% (рис.1). Были проведены краткосрочные тесты на стабильность, по мере длительного пребывания в реакционной среде, высокая активность для катализаторов на основе ВЭО сохраняется, а для $Ni/LaMnO_3$ резко падает уже после 1,5 часов работы.

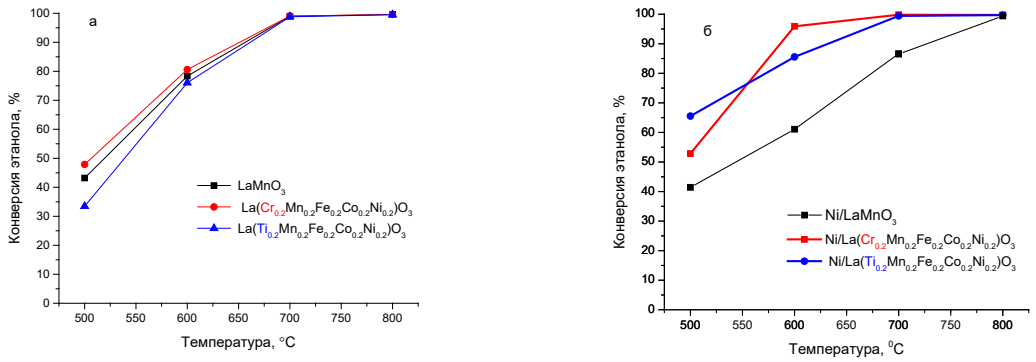


Рис. 1. Зависимости конверсии этанола носителей (а) и катализаторов (б) от температуры проведения реакции ПКЭ.

Максимальная стабильность (полное отсутствие дезактивации после 15 часов реакции) наблюдается для носителя $LaCr_{0.2}Mn_{0.2}Fe_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}O_3$ и Ni катализатора на его основе.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 24-23-20119.

Литература:

[1] W.-H. Chen, P. P. Biswas, H. C. Ong, A. T. Hoang, T.-B. Nguyen, and C.-D. Dong, "//*Fuel*, 2023. V. 333, p. 126526.

СД-4-82

Биметаллические сплавные PdCu/C и PdCu/N-C катализаторы гидрирования 5-гидроксиметилфурфурола

Тимофеев К.Л., Морилов Д.П., Гончарова Д.А., Светличный В.А., Харламова Т.С.
Томский государственный университет, Томск, Россия
kharlamova83@gmail.com

5-гидроксиметилфурфурол (ГМФ) является одним из важнейших базовых химических веществ, получаемых из биомассы [1]. Уникальная структура ГМФ, содержащего одновременно C=C, C=O, C-O, -OH и фурановое кольцо, делает возможным его преобразование путем различных каталитических процессов – окисления, гидрирования и др. – в широкий спектр ценных химических соединений. При этом для получения конкретных производных большое значение имеет использование не только активных, но и высокоселективных катализаторов.

Биметаллический катализ за последние несколько десятилетий стал эффективным инструментом, создающим возможности для разработки новых катализаторов с повышенной селективностью, активностью и стабильностью по сравнению с исходными монометаллами [2]. Выбор носителя также является важным фактором при конструировании нанесенных металлических катализаторов и может оказывать решающее влияние на их окончательные свойства [3]. В представленной работе на примере модельных PdCu, Pd и Cu катализаторов, нанесенных на углеродные, в том числе N-допированные, носители, исследовано влияние состава биметаллических сплавных частиц и их взаимодействие с N-центрами углеродного носителя на каталитические свойства нанесенных PdCu/C и PdCu/N-C катализаторов в каскадных реакциях восстановления ГМФ.

Модельные моно- и биметаллические образцы xPd(100-x)Cu/C (x = 0, 28, 36, 50, 62, 83, 100 масс.%) и xPd(100-x)Cu/N-C (x = 62, 83, 100 масс.%) с суммарным содержанием металлов 2 масс.% были приготовлены с использованием коллоидов, полученных импульсной лазерной абляцией (ИЛА). Соотношение металлов в образцах было выбрано на основании фазовой диаграммы Pd-Cu. Дисперсии Pd и Cu были получены ИЛА мишеней Pd и Cu в этаноле с использованием Nd:YAG-лазера (1064 нм, 20 Гц, 7 нс). Дисперсии xPd(100-x)Cu были получены лазерным облучением смесей дисперсий Pd и Cu. Нанесенные xPd(100-x)Cu/C и xPd(100-x)Cu/N-C образцы готовили осаждением металлических частиц из приготовленных золей на поверхность углеродного носителя.

Свойства исходных металлических частиц, полученных ИЛА в этаноле, исследовали методами УФ-вид спектроскопии и ПЭМ. Полученные на их основе нанесенные катализаторы были исследованы комплексом методов, в том числе РФА, РФлА, импульсной хемосорбции CO и низкотемпературной адсорбции азота. Каталитические свойства полученных материалов исследовали в восстановлении ГМФ при 160°C, 15 атм H_2 с использованием реактора Parr 4560 (Parr, США).

Для полученных монометаллических палладиевых и медных образцов было установлено образование гидрида палладия и металлической меди с небольшой примесью Cu_2O соответственно. В биметаллических образцах наблюдали образование фазы α – твердых растворов с ГЦК структурой. Образование фаз интерметаллидов CuPd (β фаза) и Cu_3Pd (γ фаза) в биметаллических образцах подтверждено не было, что обусловлено неравновесными условиями получения металлических частиц, способствующих образованию метастабильной при обычных условиях α фазы.

Результаты исследования каталитических свойств для xPd(100-x)Cu/C образцов в восстановлении ГМФ показали, что в ряду x = 0, 28, 36, 50, 62, 83, 100 с увеличением содержания Pd увеличивается активность катализаторов. Cu/C образец показал невысокую конверсию ГМФ, при этом единственным продуктом был 2,5-диметилфуран (ДМФ). Активность Pd/C образца была на порядок выше, однако при этом наблюдали целый спектр продуктов: 68% 2,5-дигидроксиметилфурана (ДГМФ), 22% ДМФ, а также примеси (<10%) 5-метилфурфурилового спирта (МФС) и 5-метилфурфурола (МФ). Для сплавных катализаторов с низким (≤38 масс.%) содержанием Cu наблюдали существенное увеличение селективности по сравнению с Pd/C образцом. При этом для 62Pd38Cu/C образца наблюдали преимущественное (селективность >90%) образование ДМФ с примесью ДГМФ, а для 83Pd17Cu/УНМ образца, напротив, основным продуктом (селективность ~90%) являлся ДГМФ, в то время как селективность по ДМФ не превышала 10%. Другие продукты в реакционной смеси не наблюдали. Таким образом, было показано, что изменение состава (100-x)CuxPd сплавных частиц в катализаторе позволяет целенаправленно регулировать селективность гидрирования ГМФ.

Использование в качестве носителя N-C способствует существенному увеличению активности xPd(100-x)Cu/N-C катализаторов, а также изменению селективности по основным продуктам, связанному с увеличением глубины превращения ГМФ. Так, для Pd/N-C образца наблюдали увеличение конверсии ГМФ в ~4 раза по сравнению с Pd/C катализатором, при этом в продуктах наблюдали 32% ДГМФ, 46% ДМФ, 14% МФС, 6% МФ и 2% 2,5-дигидроксиметилтетрагидрофуран (ДГМТГФ), что свидетельствует о преимущественном гидрировании ДГМФ в МФС и далее в ДМФ на Pd. Использование сплавных xPd(100-x)Cu/N-C катализаторов позволяет наряду с увеличением конверсии ГМФ существенно повысить селективность по одному из целевых продуктов в зависимости от количества меди в CuPd сплаве.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 23-23-00173.

Литература:

[1] Кашпарова В.П., Чернышева Д.В., Клушин В.А., Андреева В.Е., Кравченко О.А., Смирнова Н.В. // Успехи химии 2021. Т. 90. № 6. С. 750-784.
[2] Jiang H.L., Xu Q. // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. P. 13705–13725.
[3] Suboch A.N., Podyacheva O.Y. // Energies. 2021. V. 14. № 5. P. 1501.

СД-4-83

Получение муравьиной кислоты из углеводного сырья в присутствии растворимых и твердых V-содержащих катализаторов

Черенков И.А., Медведева Т.Б., Громов Н.В., Лукоянов И.А., Тимофеева М.Н., Пармон В.Н.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

gromov@catalysis.ru

Для успешного развития устойчивой углерод-нейтральной экономики необходимо снижать использование ископаемого углеводородного сырья за счет внедрения альтернативных возобновляемых источников энергии. В настоящее время водородная энергетика считается наиболее перспективной альтернативой ископаемому сырью ввиду её экологической чистоты, а также возможности получения водорода из большого числа источников, включающих использование энергии ветра, воды, солнца, биомассы и т.д. При этом, нерешенной остаётся проблема логистики газообразного H_2 до потребителей. Сжатие газообразного водорода – традиционная и хорошо отработанная технология, которая позволяет повысить плотность перевозимого газа, однако она требует специализированного оборудования и обеспечение высокой степени безопасности. Хранение водорода в химически связанном состоянии позволяет значительно снизить требования к безопасности, увеличить объем возможного перевозимого H_2, а также упростить процесс перевозки [1].

В качестве веществ-доноров водорода могут быть использованы органические кислоты (уксусная, муравьиная и др.) и спирты (метанол, бутанол и др.). Муравьиная кислота (МК) представляется перспективным источником водорода благодаря высокому его содержанию в составе (в 1л МК содержится до 53 г H_2), а также стабильности при комнатной температуре, малым диапазоном воспламеняемости и малой токсичности [2]. Стоит отметить, что в настоящее время МК широко используют в сельскохозяйственной (консервант силоса), кожевенной (дубление кожи) и текстильной (растворитель) промышленностях. Немаловажным является то, что крупнотоннажное получение МК основывается на использовании ископаемых углеводородов и токсичных веществ, таких как серная кислота, метилат натрия и калия [3]. Таким образом, увеличение объемов производства МК традиционными методами не будет способствовать снижению экологической нагрузки и зависимости от ископаемого сырья. Соответственно, для устойчивого развития водородной энергетики и для предотвращения проблем использования ископаемых топлив, следует рассмотреть иные способы получения биогенной муравьиной кислоты, в частности из возобновляемой растительной биомассы.

Метод каталитического окислительного превращения лигноцеллюлозной биомассы в МК в водной среде получил название OxFA процесса [4]. В литературе показана возможность преобразования широкого спектра сырья: моно- и дисахаридов (глюкоза,

фруктоза, сахароза, целлобиоза), полисахаридов (целлюлоза, крахмал, инулин), растительной древесной (осина, береза) и недревесной биомассы («энергетические» культуры), а также микробиального сырья (микроводорослей) [5]. В качестве катализаторов процесса наиболее широко применяются растворимые бифункциональные Mo-V-P гетерополикислоты со структурой аниона типа Кеггина (ГПК). Эффективность ГПК катализаторов обуславливается быстрыми и обратимыми многоэлектронными окислительно-восстановительными превращениями, а также сильной Бренстедовской кислотностью. В литературных источниках была продемонстрирована возможность получения МК из моносахаридов с выходами до 80%, а при преобразовании целлюлозы до 68%. Поскольку ГПК представляются растворимыми катализаторами, то возникает проблема отделения катализатора от реакционной смеси. Поэтому разработка эффективных твердых V-содержащих катализаторов позволит упростить отделение катализатора и его повторное вовлечение в каталитический процесс.

В данной работе будет представлена возможность использования твердых V-содержащих каталитических систем в превращении углеводной биомассы, на примере глюкозы, в муравьиную кислоту. В работе будут представлены V-содержащие катализаторы, не относящиеся к ГПК. Проведена оптимизация условий процесса гидролиза-окисления глюкозы, а также изучено влияние природы активного центра и типа носителя на их активность и стабильность в процессе получения МК.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ 25-43-00058.

Литература:

[1] Le T. T., Sharma P., et al. // International Journal of Hydrogen Energy. – 2024. – Т. 54. – С. 791-816.
[2] Valentini F., Kozell V., et al. // Energy & Environmental Science. – 2019. – Т. 12, № 9. – С. 2646-2664.
[3] Hietala J., Vuori A., et al. // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. – С. 1-22.
[4] Albert J., Lüders D., et al. // Green Chemistry. – 2014. – Т. 16, № 1. – С. 226-237.
[5] Gromov N. V., Medvedeva T. B., et al. // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2020. – Т. 8, № 51. – С. 18947-18956.

СД-4-84

Катализаторы Ag и Ag-Ir, нанесенные на CeO_2-Fe_2O_3, для очистки окружающей среды от летучих органических соединений

Черных М.В., Букалова С.Н., Грабченко М.В., Мамонтов Г.В.
Томский государственный университет, Томск, Россия
msadlivskaya@mail.ru

Летучие органические соединения (ЛОС) включают ароматические и нитроароматические соединения, спирты, кетоны, алканы, сложные эфиры и др., являются одним из основных источников загрязнения окружающей среды и оказывают негативное влияние на здоровье людей [1]. Среди методов очистки от ЛОС наиболее эффективным является каталитический метод, поскольку протекает при относительно невысоких температурах и без образования вторичных загрязнителей [2], а ключевым фактором, определяющим эффективность данного процесса, является выбор оптимального катализатора. Среди катализаторов системы с благородными металлами в составе, например, Pt, Pd, Rh, Au и др., привлекают особое внимание ученых, поскольку они обладают рядом преимуществ: высокой активностью даже при относительно низких температурах, проявляют высокую стабильность и селективность, способны к регенерации и др. Однако практическое применение таких катализаторов ограничено ввиду высокой стоимости благородных металлов. Поэтому исследование оптимального состава катализаторов очистки окружающей среды от ЛОС при малом введении благородных металлов является актуальной задачей.

Целью данной работы было исследовать влияние соотношения Ag, Ir-Ag и CeO_2-Fe_2O_3 в катализаторах Ag и Ag-Ir, нанесенных на CeO_2-Fe_2O_3, на их физико-химические характеристики и каталитическую активность в процессах очистки окружающей среды от загрязнений ЛОС.

Серия носителей CeO_2-Fe_2O_3 была приготовлена методом соосаждения из предшественников $Ce(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$ и $Fe(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$ при варьировании соотношений CeO_2:Fe_2O_3. Введение активных компонентов (суммарно не более 2 масс. %) на носитель проводили последовательно, методом пропитки по влагоемкости из соответствующих предшественников (H_2IrCl_6 и $AgNO_3$) при варьировании массового содержания Ir-Ag. Образцы были охарактеризованы комплексом физико-химических методов: низкотемпературная сорбция N_2, рентгенофлуоресцентный анализ, рентгенофазовый анализ, температурно-программируемое восстановление водородом, электронная спектроскопия диффузного отражения, и др. Каталитические характеристики образцов исследовали в реакциях глубокого окисления толуола, как одного из типичных загрязнителей воздуха, так и восстановления нитрофенола, как модельного загрязнителя воды.

Методом низкотемпературной сорбции азота было показано, что нанесение активных компонентов на носитель CeO_2-Fe_2O_3 приводит к уменьшению удельной

поверхности (от 73 до 29 $м^2/г$) и объема пор (от 0,24 до 0,21 $см^3/г$). По данным рентгенофазового анализа Ag и Ir-содержащих фаз в свежеприготовленных катализаторах не было обнаружено, что, вероятно, связано с формированием их в высокодисперсном, слабо окристаллизованном состоянии.

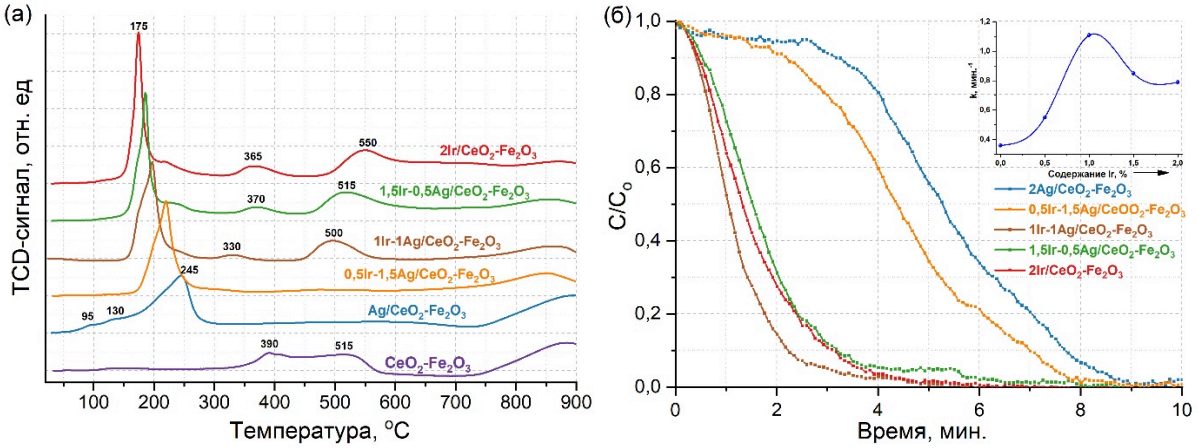


Рис. 1. Профили температурно-программируемого восстановления в H_2 полученных катализаторов (а) и кинетические кривые восстановления 4-нитрофенола (б)

Методом температурно-программируемого восстановления в H_2 (рис. 1а) было показано, что для всех образцов наблюдается взаимодействие металл-носитель, поскольку при нанесении активных компонентов восстановление носителя происходит при более низких температурах, а также для биметаллических образцов (0,5Ir-1,5Ag/CeO_2-Fe_2O_3, 1Ir-1Ag/CeO_2-Fe_2O_3, 1,5Ir-0,5Ag/CeO_2-Fe_2O_3) наблюдается прямое взаимодействие металл-металл, поскольку восстановление IrO_2 протекает при более высокой температуре в присутствии серебра, в то время, как восстановление AgO_x и поверхности носителя – при более низкой температуре.

Каталитическая активность серии катализаторов с варьированием содержания Ir и Ag, нанесенных на CeO_2-Fe_2O_3, была исследована в реакции восстановления 4-нитрофенола. Показано, что активность проходит через максимум при массовом соотношении Ir:Ag = 1:1 (рис. 2б).

Таким образом, полученные катализаторы, несмотря на малое содержание активных компонентов в составе, проявляют высокую каталитическую активность и перспективны для процессов очистки окружающей среды от загрязнителей.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 23-73-10152).

Литература:

[1] Zheng Y., Xu W., Yang J., Shan C., Wang Y., Han R., Zang G., Liu Q. // Chemical Engineering Journal. 2024. 149296.
[2] Mikheeva N.N., Zaikovskii V.I., Larichev Y.V., Mamontov G.V. // Materials Today Chemistry. 2021. 100530.

СД-4-85

Кислотные свойства поверхности модифицированных фтором алюмохромовых катализаторов дегидрирования изобутана

Шамсуллин Д.Ф., Ермолаев Р.В., Курбангалеева А.З., Егорова С.Р., Ламберов А.А.
Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия
Danil797001@mail.ru

В процессе неокислительного дегидрирования низших парафинов применяют микросферические алюмохромовые катализаторы (АХК), которые способны участвовать как в окислительно-восстановительных реакциях (целевая реакция дегидрирования парафинов), так и кислотного катализа (побочные процессы крекинга и коксообразования). Носителем в АХК является γ-Al_2O_3, активный компонент – оксид хрома (III), а также используют промоторы и различные модификаторы. Активность и селективность катализатора зависит от состояния активного компонента. В зависимости от условий получения в катализаторе формируется комплекс состояний хрома [1], отличающихся степенью окисления, дисперсностью, распределением в катализаторе (на поверхности или в объеме носителя) (рис.1).

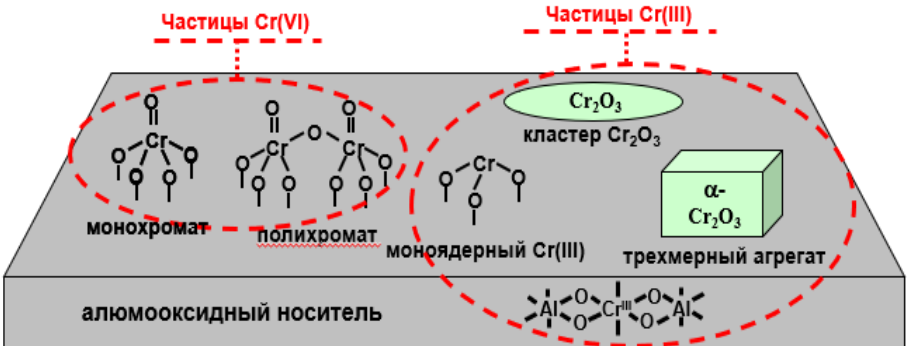


Рис. 1. Поверхность алюмохромового катализатора

Одним из способов воздействия на физико-химические и каталитические свойства АХК является его модифицирование, например, введение соединений, содержащих кремний, олово, цирконий, бром и другие [2]

В данной работе изучается влияние модифицирования фторидом аммония на состояние активного компонента. В качестве объекта исследования использовали АХК, содержащий Cr_2O_3=10,5 % масс., K_2O=0,9 % масс., концентрацию модификатора составляла 0,3%, 0,6% и 0,9% масс.

Анализ профилей температурно-программируемой десорбции (ТПД) аммиака исследуемых катализаторов показал, что с добавлением ионов фтора до 0,9 % масс, растет общая кислотность (табл. 1). Данная тенденция связана с преобладанием средних и сильных кислотных центров (рис. 2). Увеличение доли сильных кислотных центров связано с высокой электроотрицательностью фтора, что способствует формированию на поверхности АХК дополнительных кислотных центров Льюиса и форм хрома, катализирующих протекание побочных реакций.

Таблица 1. Кислотные свойства алюмохромовых катализаторов

ω (F^-), %масс	Общее количество кислотных центров, мкмоль NH3/$г_{кат}$	Количество кислотных центров, мкмоль NH3/$г_{кат}$		
		$E_{дес}$<100 кДж/моль	100<$E_{дес}$ <150 кДж/моль	$E_{дес}$>150 кДж/моль
0	40,6	12,3	27,8	0,5
0,3	47,8	12,7	32,3	2,9
0,6	49,9	12,4	35,5	2,0
0,9	50,1	14,3	34,5	1,3

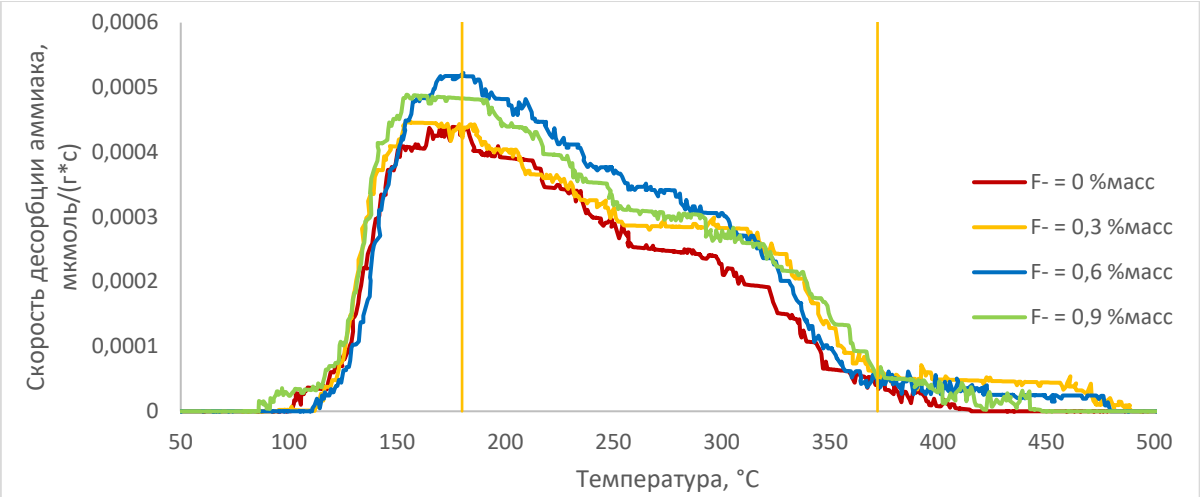


Рис. 2. Профили ТПД-NH_3 алюмохромовых катализаторов

Полученные данные коррелируют с каталитическими свойствами в реакции дегидрирования изобутана.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета («Приоритет-2030»)

Литература:

[1] Fridman V.Z. Investigating the CrOx/Al2O3 dehydrogenation catalyst model: I. identification and stability evaluation of the Cr species on the fresh and equilibrated catalysts / Fridman V.Z., Xing R., Severance M. // Applied Catalysis A: General – 2016. – Т. 523 – С.39–53.

[2] Бекмухамедов Г.Э. Модифицированный диоксидом кремния алюмохромовый катализатор дегидрирования изобутана: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / С.Р. Егорова. – Казань, 2015. – 198 с.

СД-4-86

Экспериментальное и теоретическое исследование процесса каталитического пиролиза метана для получения водорода и структурированного углерода

Шелепова Е.В.[1], Шивцов Д.М.[1,2], Веселов Г.Б.[1], Афонникова С.Д.[1], Аюпов А.Б.[1], Бауман Ю.И.[1], Мишаков И.В.[1], Ведягин А.А.[1]

1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

2 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

shev@catalysis.ru

Водород обладает большим потенциалом, чтобы стать неотъемлемой частью будущей энергетической системы. Несмотря на непрерывный рост производства водорода, существующие технологии его получения связаны с рядом трудностей и недостатков. Так, для паровой конверсии метана характерен низкий выход водорода и невысокое качество получаемого продукта, требующего дополнительной очистки от сернистых соединений и CO_2 [1]. Термический пиролиз метана является достаточно энергозатратным, а экономическую привлекательность имеет только в том случае, если существует достаточный спрос на сажу [2]. Одним из наиболее эффективных и наименее затратных способов получения водорода является каталитический пиролиз углеводородного сырья [3]. Применение катализаторов позволяет, во-первых, проводить процесс пиролиза при более низких температурах. Во-вторых, наряду с водородом, получать углеродный наноструктурированный материал (УНМ), который можно использовать для улучшения физико-механических характеристик композиционных материалов различного назначения [4]. К наиболее доступным видам сырья относится метан, содержащийся в большом количестве в природном газе.

В работе представлены результаты кинетических исследований разложения метано-водородной смеси на никель-медном оксидном катализаторе в проточной гравиметрической установке. Катализатор был получен методом механо-химической активации. Максимальный выход углеродного продукта 41 $г/г_{кат}$ достигается при входной концентрации водорода $C_{H2,in}$ = 10 об.% при температуре 650 °C за 90 минут реакции. Дальнейшее увеличение входной концентрации водорода приводит к снижению скорости накопления УНМ за счет протекания реакции газификации углеродного продукта. С точки зрения более высокой скорости разложения метана и более высокого выхода целевых продуктов реакции оптимальным является диапазон температуры 600–650 °C, в котором выход углеродного продукта превышает 35 $г/г_{кат}$ (Рис. 1). С помощью математического моделирования процесса каталитического пиролиза метана были определены кинетические параметры, обеспечивающие совпадение расчетных и экспериментальных данных, с использованием нестационарной математической модели [5]. Систему уравнений решали с использованием пакета COMSOL Multiphysics®, версия 5.4.

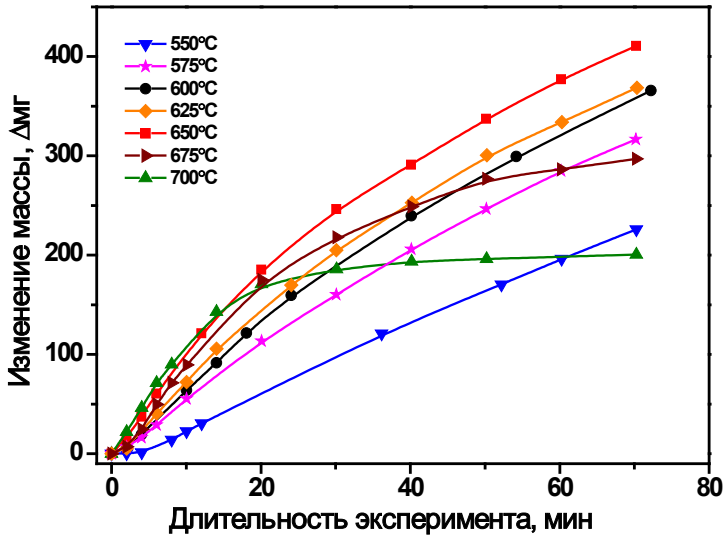


Рис. 1. Изменение массы навески катализатора. G_{CH4} = 24 L/h, G_{H2} = 3.6 L/h; C_{H2},in =10 об.%.

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (грант № 24-29-20095, от 12.04.24, https://rscf.ru/project/24-29-20095/, ИК СО РАН) и Правительства Новосибирской области (соглашение № р-87, от 22.03.2024, ИК СО РАН).

Литература:

[1] Franchi G., Capocelli M., De Falco M., Piemonte V., Barba D. // Membranes 2020. V. 10 P. 10.
[2] H.F. Abbas, W.M.A. Wan Daud, // Int J Hydrogen Energ. 2010. V. 35. P. 1160-1190.
[3] Tezel E., Figen H.E., Baykara S.Z. // Int J Hydrogen Energ. 2019. V. 44. P. 9930-9940.
[4] Petukhova E.S., Fedorov A.L., Bauman Y.I., Zdanovich A.A., Mishakov I.V., Matsko M.A. // Journal of Physics: Conference Series. 2021. 1889. P.022089.
[5] Shelepova E.V., Maksimova T.A., Bauman Y.I., Mishakov I.V., Vedyagin A.A. // Hydrogen. 2022. V. 3. P. 450-462.

СД-4-87

Усиление фотокаталитической активности полимерных материалов, содержащих TiO_2, поверхностной модификацией наночастицами Au (Ag)

Саломатина Е.В., Шелудько П.Н., Смирнова Л.А.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
salomatina_ev@mail.ru

В свете обострения экологических проблем фотокатализ, в основе которого лежат окислительно-восстановительные процессы, является одной из перспективных технологий защиты окружающей среды от техногенного, негативного влияния на нее действующих промышленных производств, коммунального хозяйства и автотранспорта. При действии света фотокатализаторы вызывают деградацию органических загрязнителей воды и воздуха, превращение органических соединений в мягких условиях, проявляют антибактериальное действие. Наиболее распространенным фотокатализатором в настоящее время является TiO_2 анатазной полиморфной модификации. Однако он обладает рядом недостатков, а именно: квантовый выход не превышает 20 %; рассеяние света на крупных частицах; поглощение лишь ультрафиолетового излучения, что ограничивает использование всей энергии солнечного света для активации фотокаталитических процессов. В связи с этим проводится его модификация наночастицами (НЧ) металлов (Au, Ag, Cu, Pt, Ni и др.) или и оксидов (ZnO, ZrO_2, CuO и т.д.)

В настоящей работе выявлено существенное увеличение фотокаталитической активности диоксида титана анатазной полиморфной модификации при легировании его поверхности НЧ Ag и Au. Разработан метод модификации поверхности высокодисперсных частиц диоксида титана (средний размер 108 нм) НЧ золота и серебра с помощью полимерного носителя последних – хитозана. Способ предполагает УФ-индуцированное формирование НЧ Au (Ag) из прекурсоров $HAuCl_4$ и $AgNO_3$ в водной среде полимера-стабилизатора и ферментативное разрушение последнего, после чего НЧ металлов, размер которых составляет 5,0 ± 0,1 нм (Au) и 22,0 ± 0,25 нм (Ag), полностью оседают на поверхности частиц TiO_2. На основании данных диффузного отражения образцов установлено, что происходит снижение ширины запрещенной зоны TiO_2 с 3,1 эВ до 1,65 эВ для TiO_2/Ag и 1.49 эВ для TiO_2/Au, что соответствует поглощению видимого света с длинами волн ~ 650 нм и ~ 800 нм. Это обусловило фотокаталитическую активность систем при облучении видимым светом в реакциях разложения метиленового синего (МС) и пара-нитрофенола (НФ) в водных растворах по сравнению с TiO_2 и повышенную – при УФ-облучении. Глубина разложения МС при УФ-воздействии составляет ~ 90% за 150 минут в присутствии TiO_2/Au (Ag) против 55% для TiO_2, НФ - ~ 90 – 95 %. При воздействии видимого света за то же время МС разлагается на 40 %, тогда

как исходный TiO_2 в этих условиях не работает. Показано сохранение фотокаталитической активности образцов в нескольких циклах использования.

Разработаны оптически прозрачные полимерные матрицы-носители для фотокатализатора на основе наноструктурированного полититаноксида (ПТО), в том числе легированного НЧ Au или Ag. В качестве матриц выступали сополимеры гидроксиэтилметакриалата с акринонитрилом и бутилметакрилатом. Исследованы фотокаталитические свойства материалов при воздействии УФ- и видимого света на водные растворы азо-красителей и фенолов. Величина ширины запрещенной зоны (Ш3З) в образцах, содержащих только ПТО, составляет 3,11 - 3,35 эВ. Легирование последнего наночастицами золота и серебра уменьшает Ш3З до 2,11 эВ, что приводит к расширению диапазона рабочих длин волн материалов. Это обеспечивает усиление фотокаталитических свойств нанокомпозитов при УФ-облучении и является причиной их высокой активности при воздействии видимого света. Установлено, что азо-красители при этом разлагаются на ~90%. Установлено, что снижение концентрации фенола и пара-нитрофенола на 80-90 % происходит в течение ~ 60 мин при облучении их водных растворов видимым светом при концентрации нанокомпозита в растворе 0,5 г/л.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ (соглашение № 23-74-10069).

СД-4-88

Влияние методов приготовления и природы прекурсоров на каталитические свойства катализаторов Cr_2O_3-ZrO_2-SiO_2 в неокислительном дегидрировании пропана

Каплин И.Ю., Голубина Е.В., Городнова А.В., Локтева Е.С.
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия
kaplinigormsu@gmail.com

Каталитическое неокислительное дегидрирование пропана (НДГП) является перспективным метод получения пропилена, который служит важным сырьем для полимерной промышленности. Современные технологические схемы включают использование систем на основе частиц Pt или CrO_x, нанесенных на Al_2O_3 и другие модифицированные носители. Однако катализаторы на основе благородных металлов дороги и требуют частой регенерации, а высокое содержание хрома в системах может представлять угрозу для здоровья работников производства из-за наличия токсичных соединений шестивалентного хрома. Возможной альтернативой являются структурно-модифицированные системы на основе ZrO_2 и SiO_2, содержащие небольшие количества высокодисперсных частиц CrO_x [1]. Варьирование способов нанесения хрома и использование различных прекурсоров кремния и циркония могут существенно влиять на состояние хрома в получаемых системах, его дисперсность и устойчивость в реакционной среде. Важным направлением является также исследование и оптимизация условий регенерации полученных систем.

В настоящей работе исследованы каталитические свойства в НДГП смешанных оксидных систем Cr_2O_3-ZrO_2-SiO_2 (9 масс.% в расчете на Cr_2O_3), синтезированных с использованием темплата CTAB в присутствии синтетических прекурсоров TEOS и оксонитрата циркония. При этом хром вводили одновременно с другими компонентами одностадийным «one-pot» методом (CrZrSi) или методом влажной пропитки ранее синтезированного носителя ZrSiOx (CrZrSi-im). После выпаривания растворителя и сушки, образцы прокаливали на воздухе при 600оС в течение 5 ч. Оптимальный способ нанесения хрома применили для приготовления аналогичной по составу системы с использованием в качестве прекурсора циркония металлорганической структуры UiO-66 и рисовой шелухи в качестве дешевого источника кремния (CrZrSi*). Материалы, полученные пиролизом или выжиганием металл-каркасных структур и биоморфных материалов, привлекают всё больше внимания за счет формирования высокодефектной структуры и равномерного распределения элементов в объеме и на поверхности. Активность образцов исследовали на установке УЛКат-1 (УНИСИТ, Россия), работающей в проточном режиме, при температурах 500, 550 и 600 °C. Состав реакционной смеси: 40 об.% C_3H_8, 60 об.% N_2. Анализ продуктов проводили методом газовой хроматографии (Кристалл-5000.2, Хроматэк, Россия), применяли колонку HP-PLOT “Al_2O_3”-S (Agilent, США).

Различия образцов, приготовленных разными способами введения хрома, проявились в степени однородности распределения оксидных соединений Cr по поверхности: для образцов, приготовленных методом «one-pot», участков повышенной концентрации металла не обнаружено, а нанесение хрома методом пропитки способствовало неравномерному распределению активного металла. По данным КР-спектроскопии в образце CrZrSi он в основном находится в виде оксида хрома (III), что также наблюдается и для CrZrSi*. В отличие от CrZrSi, системы CrZrSi* характеризуются наиболее сильным взаимодействием оксидов кремния и хрома, на что указывает высокая интенсивность линии колебаний Si–O–Cr при 700 $см^{-1}$. Интенсивные сигналы поглощения водорода на ТПВ профилях образцов имеют похожую форму и относятся к восстановлению Cr^{6+} до Cr^{3+}. Наиболее сильное взаимодействие между компонентами наблюдается в CrZrSi*: на профиле максимум восстановления смещен в сторону более низких температур по сравнению с сигналом для других систем.

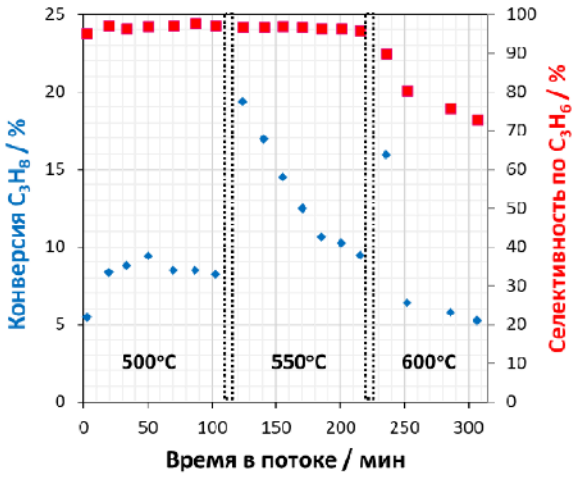


*Рис. 1. Каталитические результаты в НДГП образца CrZrSi**

Согласно результатам каталитических тестов вне зависимости от температуры реакции селективность образования пропилена выше в присутствии образцов CrZrSi и CrZrSi*. Причем наибольшие значения конверсии пропана показала система CrZrSi* (рис. 1). Полученный результат указывает на важность состояния хрома на поверхности и его взаимодействия с другими компонентами катализатора для повышения общей эффективности.

В докладе также будут представлены результаты длительных каталитических испытаний и данные по регенерационной обработке в различных условиях и временных интервалах для всех приготовленных систем.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 22-23-00445. Авторы благодарят Программу развития Московского университета.

Литература:

[1] E.V. Golubina, I.Yu. Kaplin, A.V. Gorodnova, E. S. Lokteva, O.Ya. Isaikina, K.I. Maslakov // Molecules. 2022. V. 27. P. 6095.

СД-89

Влияние способа приготовления Pd/(ZrO_2-Y_2O_3) на каталитическую активность в гидродехлорирования диклофенака

Курманова М.Д., Голубина Е.В., Локтева Е.С.
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия
froggylandy@gmail.com

Хлорированные микротоксиканты являются одними из причин загрязнения водоемов и рек. Присутствие хлора в их структуре препятствует их биоразложению в природе, что приводит к их накоплению в окружающей среде. Для очистки водных растворов от хлорированных загрязнителей эффективным методом является каталитическое гидродехлорирование (ГДХ), проведение которого не требует высоких температур и повышенного давления. Катализаторы на основе Pd проявляют высокую активность в ГДХ, что делает их перспективными для использования в этой реакции. Оптимизация Pd-содержащих катализаторов как правило направлена на снижение количества дорогостоящего металла и повышение устойчивости к действию выделяющегося HCl.

В качестве носителя использовали ZrO_2, стабилизированный 3 мольн.% Y_2O_3 (3YSZ). Носитель готовили золь-гель методом с применением лимонной кислоты в качестве хелатирующего агента. Температуру прокаливания определяли методом ДСК. По данным РФА в составе носителя присутствует тетрагональная фаза ZrO_2 с примесью кубической фазы.

В работе сравнивали Pd/3YSZ катализаторы, в которых металл наносили методами влажной пропитки (1 масс.% Pd/3YSZ-imp) или адсорбцией (0,8 и 0,18 масс.% Pd/3YSZ-ads) из водного раствора $Pd(NO_3)_2$. Для образцов Pd/3YSZ-ads содержание палладия определяли методом атомной абсорбции по разности концентрации исходного раствора и фильтрата. Катализаторы прокаливали на воздухе. Восстановление проводили при 30°C в водной суспензии, через которую барботировали водород.

Невосстановленные предшественники катализаторов исследовали методом температурно-программируемого восстановления водородом (ТПВ-H_2). Обнаружено, что PdO в образцах Pd/3YSZ-ads восстанавливается при более высоких температурах, по сравнению с 1%Pd/3YSZ-imp. Существенное отличие образцов, полученных различными методами, состоит в том, что в профилях ТПВ-H_2 образца 1%Pd/3YSZ-imp присутствует пик выделения водорода, который связан с разложением гидрида палладия. Наблюдаемое разложение PdH_x при ТПВ-H_2 невосстановленного катализатора вызвано тем, что восстановление частиц PdO происходит уже при комнатной температуре в

процессе заполнения реактора смесью H_2-Ar. Образование PdHx в составе Pd/3YSZ-imp косвенно свидетельствует о большем размере частиц по сравнению с Pd/3YSZ-ads.

Электронное состояние палладия определяли методом РФЭС. Установлено, что в составе восстановленного при 30°C образца 1%Pd/3YSZ-imp присутствует Pd^0, что согласуется с результатами ТПВ-H_2. Анализ линий Pd в составе Pd/3YSZ-ads показал отсутствие Pd^0, хотя отнесение линий затруднено вследствие малого содержания металла. Отсутствие металлического палладия в Pd/3YSZ-ads согласуется с ТПВ-H_2: восстановление PdO в адсорбционных катализаторах происходит при более высокой температуре по сравнению с Pd/3YSZ-imp.

Каталитическую активность исследовали в реакции жидкофазного гидродехлорирования диклофенака в мультифазных условиях при 30°C. Наибольшую активность проявил 1%Pd/3YSZ-imp, в присутствии которого полная конверсия ДКФ достигается через 80 минут от начала реакции. В присутствии обоих Pd/3YSZ-ads реакция протекает медленнее и за 120 минут реакции конверсия составила около 30%. Сравнение удельной каталитической активности проводили на основании расчета константы скорости, отнесенной к количеству палладия в навеске катализатора. Значение константы скорости рассчитывали в предположении реакции первого порядка. Наибольшую удельную каталитическую активность показал катализатор 1%Pd/3YSZ-imp. Количество растворенного водорода в водном растворе мало, поэтому, вероятно, присутствие гидрида палладия обеспечивает дополнительный водород. Исследование методом РФЭС образцов после каталитических опытов показало образование Pd^{2+} вследствие хлорирования выделяющимся HCl.

Среди адсорбционных катализаторов наиболее активным оказался 0,18%Pd/3YSZ-ads с меньшим содержанием Pd, что может быть обусловлено его более высокой устойчивостью к дезактивации.

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания (номер ЦИТИС: 122040600057-3).

ЗАОЧНЫЕ ДОКЛАДЫ

Секция 1. Физико-химические основы катализа
ЗД-1-1 ÷ ЗД-I-13

Секция 2. Технологии производства катализаторов
ЗД- 2-1 ÷ЗД-2-13

Секция 3. Промышленные катализаторы и каталитические процессы
ЗД-3-1 ÷ ЗД-3-9

Секция 4. Перспективные катализаторы и каталитические процессы
ЗД-4-1 ÷ ЗД-4-50

ЗД-1-1

Квантово-химическое моделирование каталитического цикла гидроформилирования ацетилена на комплексах Pt(II) с гидрофосфорильными лигандами

Савченко В.Г.[1], Бабин Ю.В.[2]
1 – Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия
2 – Российский биотехнологический университет, Москва, Россия
babin@mgupp.ru

Гидроформилирование алкинов – многообещающий, но все еще недостаточно разработанный метод атом-экономного синтеза ненасыщенных альдегидов, который в последнее время вызывает особый интерес в связи с приоритетным внедрением методов "зеленой химии". Развитие этого метода синтеза требует создания новых эффективных катализаторов, подходящих для широкого спектра исходных алкинов. В рамках нашего исследования каталитической активности комплексов Pt (II) с гидрофосфорильными лигандами мы провели квантово-химическое моделирование методом функционала плотности реакции гидроформилирования ацетилена на комплексах $[(R_2PO)_2H]Pt(PR_3)(H)$, где R = H (**1**), CH_3 (**2**) и CF_3 (**3**). Комплексы платины с гидрофосфорильными лигандами, в частности, комплексы с фенильными заместителями при атомах фосфора $[(Ph_2PO)_2H]Pt(PPh_3)(H)$ (**4**), являются весьма активными и региоселективными катализаторами гидроформилирования алкенов, что позволяет проводить реакцию в мягких условиях с высоким выходом линейных продуктов [1].

Согласно нашим расчетам, каталитический цикл гидроформилирования ацетилена включает следующую последовательность стадий: присоединение ацетилена к каталитическому комплексу по η^2-типу (*a*); внедрение ацетилена по связи металл-гидрид с перегруппировкой в η^1-винильный комплекс (*b*); присоединение монооксида углерода (*c*); внедрение монооксида углерода по связи металл-винил с образованием η^1-акрилоилового комплекса (*d*); окислительное присоединение водорода (*e*); восстановительное отщепление альдегида с регенерацией исходного каталитического комплекса (*f*). Энергетическая диаграмма процесса представлена на рисунке 1. Ни на одной из стадий цикла не возникает непреодолимых энергетических барьеров. Величина энергии активации для обратной реакции на стадии внедрения моноксида углерода, 46.9 ккал/моль для каталитического комплекса с R = H, однозначно указывает на необратимость этой стадии цикла.

ЗД-1-1

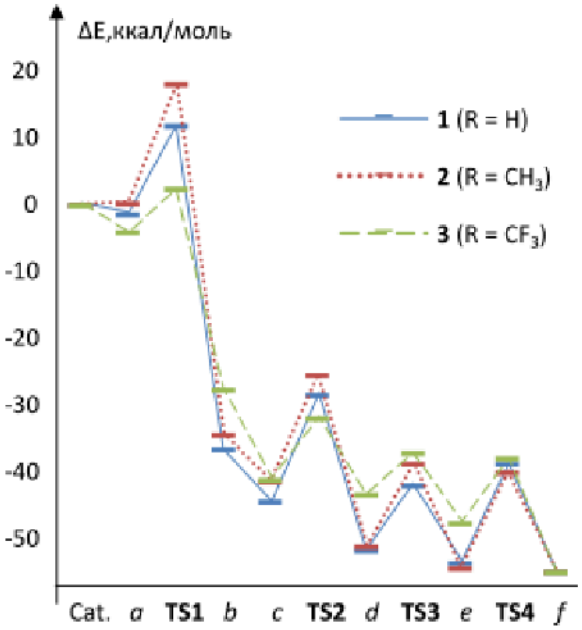


*Рис.1 Энергетическая диаграмма расчетного цикла гидроформилирования ацетилена на комплексах **1-3**.*

Сравнение механизмов гидроформилирования ацетилена и этилена (см. [2]) на комплекасах **1** - **3** показывает, что оба процесса протекают через одну и ту же последовательность стадий. Энергетические барьеры гидроформилирования ацетилена оказались немного ниже на всех стадиях, кроме стадии внедрения субстрата на комплексе **2** (на 1.5 ккал/ выше для ацетилена). Полученные нами результаты указывают на ключевое влияние стадии присоединения субстрата (и сопряженной с ней стадии внедрения) на кинетику всего цикла гидроформилирования ацетилена.

Исследование природы связи ацетилен-платина показало, что переход от плоско-квадратной структуры исходных комплексов **1-3** к тригонально-бипирамидальной структуре аддуктов имеет решающее влияние на энергетику реакции присоединения. Мы предположили, что трифторметильные группы оказывают больший дестабилизирующий эффект на комплексы, имеющие плоско-квадратную структуру, что дает энергетическое преимущество тригонально-бипирамидальным интермедиатам. Это приводит к уменьшению энергии активации переходных состояний **TS1**, **TS2** и **TS3**, однако понижает экзотермичность стадий *b*, *d* и *e*.

Литература:

[1] Van Leeuwen P. W. N. M., Roobeek C. F., Wife R. L., Frijns J. H. G. // J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1986, P.31.

[2] Ustynyuk Yu. A., Babin Yu. V., Savchenko V. G. et al. // Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 2010. V.59. №4. P.686

ЗД-1-2

О математическом подходе к решению обратной кинетической задачи для процессов полимеризации диенов на катализаторах Циглера-Натта

Гиззатов Д.Р., Корнилова А.А., Сабурова Ю.Б., Гиззатова Э.Р.
ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий», Уфа, Россия
makella@rambler.ru

Изучение процессов, происходящих на металлокомплексных катализаторах Циглера-Натта, необходимо вести как экспериментально, так и теоретически. Такой параллельный подход дает гораздо больше информации о процессе и зачастую предлагает варианты развития, остающиеся «невидимыми» для натурного эксперимента. Так, удалось доказать многоцентровость катализатора и его кинетическую неоднородность, совместив это с предполагаемыми расчетными значениями констант скоростей все элементарных стадий процесса [1]. Однако, трудность поиска значений кинетических констант связана с их количеством и невозможностью нахождения устойчивого решения на всей области изменения их значений. Для преодоления возникающих задач, строятся методологии поиска, повышающие устойчивость решения за чет введения дополнительных ограничений. Одним из таких подходов является метод определения базисных функций для химических процессов [2]. В применении к процессам полимеризации на катализаторах Циглера-Натта, проходящим в три элементарные стадии: рост цепи (1), передачи растущей цепи на мономер (2) и передача растущей цепи на алюмоорганическое соединение (3):

$$R_1 + M \xrightarrow{k_p} R_{i+1} \quad (1)$$

$$R_i + M \xrightarrow{k_M} P_i + R_1 \quad (2)$$

$$R_i + M \xrightarrow{k_A} P_i + R_1 \quad (3)$$

удалось применить метод и найти систему базисных функций [2]:

$$\rho_1(k') = k_p(1+\varepsilon_1)k_M(1+\varepsilon_1) \quad (4)$$

$$\rho_2(k') = k_A(1+\varepsilon_2) \quad (5)$$

Как видно по (4)-(5), система включает всего две базисные нелинейные параметрические функции, однако, функция ρ_1 представлена как произведение двух констант k_p и k_M, это позволяет объяснять природу взаимодействия реакций роста и передачи на цепи мономер, которые в совокупности ведут к уменьшению (изменению) концентрации мономера.

Поскольку исходная задача – обратная, то рассмотрение базисных функций позволяет перейти к нахождению значений кинетических констант скоростей

элементарных стадий на всей области их изменения, при этом используя экспериментально полученные кривые по основным молекулярным характеристикам полимера. Ниже приведено контурное изображение базисной поверхности для процесса полимеризации бутадиена на системе $NdCl_3$-3ТБФ-ТИБА

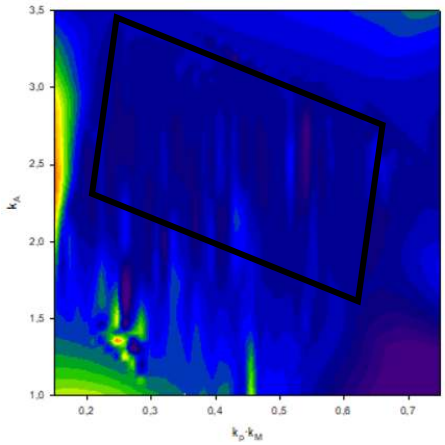


Рис. 1. Контурная поверхность по отклонениям расчетных и экспериментальных значений M_n где по оси абсцисс отложена $\rho_1(k)$, а по оси ординат – $\rho_2(k)$.

На рис.1 затененные области – это области минимальных отклонений экспериментальных значений от расчетных. Сама область в своей основе «укладывается» в параллелограмм, и можно, таким образом, выделить границы и предположить именно в них наличие наборов значений кинетических констант, наиболее близких к реальным значениям, с которыми удовлетворительно описываются экспериментальные кривые по среднечисленной молекулярной массе полимера. Аналогичным образом можно проанализировать поведение всех характеристик полимера и выделить допустимые области значений кинетических констант скоростей всех стадий процесса.

Таким образом, применение метода нахождения базисных функций ведет к построению системы базисных векторов и базисного пространства, в котором можно «сканировать» поведение функций отклонений расчетных и экспериментальных кривых для любой характеристики полимера.

Литература:

[1] Mirgalieva I. R., Mullagaliev I. R., Gluhov E. A.and Monakov Yu. B.// Russian journal of chemistry and chemical technology. 2008. V.6. №. 51. PP. 72–75.

[2] Gizzatova E.R., Ismagilova A.S., Spivak S.I., Podvalny S.L. // Russian Journal Of Physical Chemistry B.2018. V. 12, № 6. PP. 1061-1065.

ЗД-1-3

Кинетика гидролиза борогидрида натрия и амминборана при выделении водорода с использованием кобальтовых катализаторов

Гринько В.В., Лапин Н.В., Дьянкова Н.Я., Бежок В.С., Вяткин А.Ф.
Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской Академии наук (ИПТМ РАН), Черноголовка, Россия
grinko@iptm.ru

Водород привлекает все больше внимания как альтернативный источник энергии, в частности для питания транспортных средств и портативных устройств, работающих на топливных элементах. Среди многих систем хранения водорода химические гидриды, в частности борогидриды не только обладают высокой емкостью, но и производят сверхчистый водород в присутствии соответствующих катализаторов при комнатной температуре.

Прогресс в получении водорода путем гидролиза борогидрида натрия и амминборана в значительной степени зависит от разработки эффективных и стабильных катализаторов. Катализаторы на основе кобальта из-за высокой каталитической активности и низкой стоимости являются альтернативой благородным металлов при гидролизе борогидридов.

Исследована кинетика каталитического гидролиза амминборана [1] и борогидрида натрия с кобальтовыми катализаторами: металлический кобальт и оксид кобальта Co_3O_4 на подложках цеолит и оксид цинка, а также $Co(OH)_2$, Co_3O_4 и смешанные катализаторы с активной частью боридов кобальта переменного состава Co-B. Использовали раствор амминборана концентрацией 0.078 М, борогидрида натрия - 0.064 М и NaOH - 0.06 М. Количество активной части катализаторов на носителях (ZnO, цеолит), определенное химическим методом составляло 7.5–10% от общей массы катализатора (0.04 г). Типичные кинетические зависимости выделения водорода приведены на рис.1.

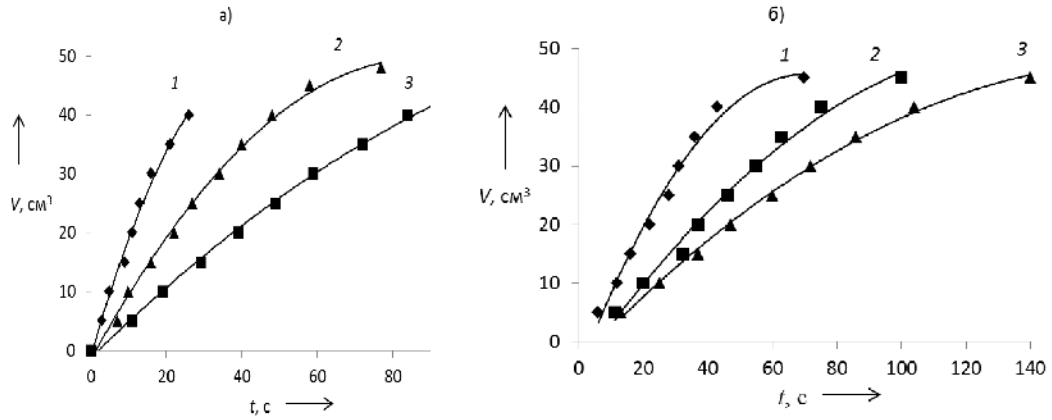


Рис. 1 Кинетика выделения водорода при гидролизе $NaBH_4$ с катализатором: а) - $Co(OH)_2$ при 65 (1), 50 (2), 35^{0}C (3). б) - Co_3O_4 при 80 (1), 65 (2), 50^{0}C (3).

В предположении модели реакции нулевого, первого порядка и Ленгмюра-Хиншельвуда проведены расчеты констант скорости реакции гидролиза борогидридов

для температур 35 – 80 ^{0}C, по температурной зависимости последних вычислены величины кажущейся энергии активации. Кинетические зависимости выделения водорода аппроксимированы полиномом, по производной этих функций вычислены скорости выделения водорода в начальный момент (табл.1).

Таблица 1. Кинетические характеристики реакции гидролиза борогидрида натрия и амминборана для кобальтовых катализаторов при 80°C

Катализатор	Скорость выделения H_2, мл H_2·(г-кат$^{-1}$) ·мин$^{-1}$		E_a, кДж/моль	
	NH_3BH_3 [1]	$NaBH_4$	NH_3BH_3 [1]	$NaBH_4$
Co-B	3750	3140	44.8	65.5
Co/ZnO	3125	660	-	56.4
Co/цеолит	520	1630	-	52.8
Co_3O_4/ZnO	780	2620	26.0	72.6
Co_3O_4/цеолит	155	240	-	53.6
Co_3O_4	333	2170	47.5	37.0
$Co(OH)_2$	937	3510	43.4	49.7

Величины кажущейся энергии активации и скорости выделения водорода при использовании кобальтовых катализаторов в процессе гидролиза борогидрида натрия в основном превышают аналогичные значения для амминборана [1]. Максимальная скорость выделения водорода наблюдается при использовании катализаторов $Co(OH)_2$ и Co-B и составляет 3510 и 3750 млH_2·(г-кат)$^{-1}$·мин$^{-1}$ соответственно.

Исследованные кобальтовые катализаторы довольно эффективны и могут применяться при получении водорода гидролизом борогидрида натрия и амминборана для питания топливных элементов в энергетических установках малой и средней мощности.

Благодарности: Работа выполнена по госзаданию № 075-01304-23-00.

Литература:

[1] N.Ya. Dyankova, N.V. Lapin, V.V. Grinko, A.F. Vyatkin, J. of Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron and Neutron Tech. 17 (2023) 1001. https://doi.org/10.1134/S102745102305004X

ЗД-1-4

Получение водорода реформингом водных растворов этанола в смеси с мочевиной на катализаторе Ni/ZnO

Гринько В.В., Лапин Н.В., Бежок В.С., Вяткин А.Ф.
Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской Академии наук (ИПТМ РАН), Черноголовка, Россия
grinko@iptm.ru

Среди существующих возможных химических способов получения и хранения водорода перспективным является водно-паровой реформинг спиртов, в частности, этанола, так как последний может быть получен из возобновляемых источников.

$$C_2H_5OH+3H_2O = 6H_2+2CO_2 \quad (1)$$

Еще один объект, потенциально богатый водородом – карбоамид (мочевина).

$$(NH_2)_2CO + H_2O = CO_2 + 3H_2+ N_2 \quad (2)$$

Важным фактором является разработка высокоэффективных, стабильных и недорогих катализаторов, работающих желательно при низких температурах, для создания долговечных и безопасных реформаторов, которые могут быть использованы для мобильных приложений.

Катализаторы на основе переходных металлов, в частности никеля и кобальта являются отличной альтернативой благородным металлам. Природа носителя катализатора играет важную роль в селективности образования водорода. Кислые носители, такие как Al_2O_3, стимулируют дегидратацию, в то время как основные носители, такие как MgO, ZnO способствуют реакции дегидрогенизации.

Предметом данной работы являлось исследование процесса реформинга смеси этанол – вода - мочевина на катализаторе Ni/ZnO с целью получения максимального количества водорода.

Исследования проводились на проточной установке с микрореактором диаметром 6 мм и длиной 70 мм. Использовали хорошо зарекомендовавший при реформинге водно-этанольных смесей [1,2] никелевый катализатор на оксиде цинка. Количество нанесенного на оксид цинка катализатора определялось химическим методом и составляло величину 20% от общего веса катализатора. Вес загружаемого катализатора (с носителем) составлял 0,35-0,45 г. Анализ газовой фазы осуществлялся на газовом хроматографе «Цвет-500». Использовалась смесь в молярном соотношении компонентов (вода/этанол/мочевина) 1,22/0,26/0,16. Основными компонентами продуктов реформинга являются водород, метан, двуокись углерода, азот.

При низких температурах (до 400^0C) состав продуктов реакции мало отличается от состава продуктов при реформинге без мочевины [1,2]. Отличие появляется при более высоких температурах - наблюдается повышенное содержание водорода, более низкое содержание метана и появляется в продуктах азот (Рис.1). Обращает внимание полное отсутствие (в пределах ошибки измерения катарометром) монооксиси углерода. С

ростом температуры растет и величина потока каждого из компонентов продуктов реформинга, для водорода достигает 16,8 см^3/мин.

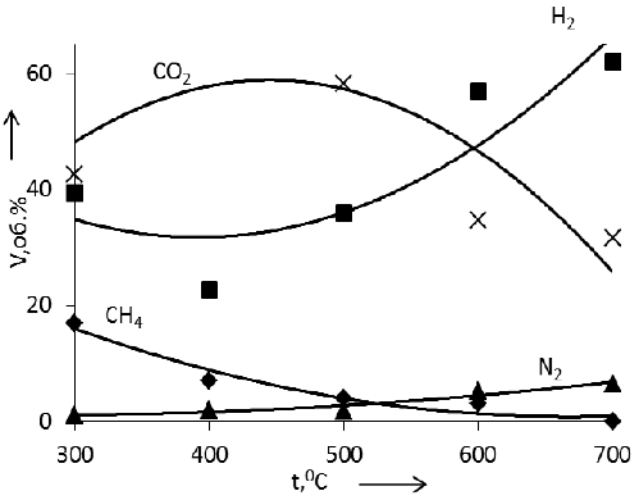


Рис. 1. Зависимость концентрации компонентов газовой фазы (V, об.%) от температуры (t, ° C) при реформинге смеси этанол-вода-мочевина (молярное содержание в смеси 1,22-0,26-0,16).

Использованный катализатор Ni/ZnO показал высокую эффективность при реформинге водно-этанольной смеси с мочевиной. Добавление мочевины в водно-этанолную смесь позволяет получить в 1,5 раза больше водорода в сравнении с реформингом без мочевины при тех же самых температурах. Максимальное значение отношения (моль водорода/моль этанола) наблюдается при 700^{0}C и составляет величину 8,3, что близко к максимально возможному значению 9,0. Полученного водорода достаточно для питания топливных элементов мощностью несколько десятков ватт.

Благодарности: Работа выполнена по госзаданию № 075-01304-23-00.

Литература:

[1] Лапин Н.В., Гринько В.В., Бежок В.С., Вяткин А.Ф. Получение водорода низкотемпературным окислительным водно-паровым реформингом этанола на катализаторе Ni/ZnO // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAEE), 2019;07-09:62-72.
[2] Лапин Н.В., Гринько В.В., Бежок В.С., Вяткин А.Ф. Низкотемпературное парциальное окисление этанола на катализаторе Ni/ZnO // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAEE), 2019;16-18:27-36.

ЗД-1-5

Подходы для повышения стабильности полиядерных комплексов рутения в реакции окисления воды в искусственном фотосинтезе

Джабиева З.М., Ильященко В.Ю., Савиных Т.А., Авдеева Л.В, Джабиев Т.С.
Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, Черноголовка, Россия
dzhabiev@icp.ac.ru

Полиядерные комплексы рутения являются одними из перспективных катализаторов окисления воды в искусственном фотосинтезе (ИФС). Предыдущее исследование биядерных комплексов рутения показало невысокую активность (TON = 30 – 70), что связано с наличием в их составе органических лигандов, которые окисляются быстрее, чем вода, и лабильностью связи Ru-O-Ru, приводящей к разрушению катализатора. В данной работе приведены результаты по изучению кинетики и механизма реакций химического и фотохимического окисления воды солями $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ и $K_2S_2O_8$, катализированного комплексами с неорганическими лигандами и Li^+ противокатионами $Li_4[Ru_2(\mu\text{-}SO_4)_2(\mu\text{-}O)_2(SO_4)_2]\cdot 2H_2O$ (**1**), $Li_8Ru_2OCl_{14}$ (**2**), $Li_3[Ru_2(\mu\text{-}N)Cl_8]\cdot 2H_2O$ (**3**), а также тетраядерного комплекса с полиоксовольфраматными (ПОМ) лигандами $Li_{10}[\{Ru_4(\mu\text{-}O)_4(\mu\text{-}OH)_2(H_2O)_4\}\cdot(\gamma\text{-}SiW_{10}O_{36})_2]\cdot 10H_2O$ (**4**).

Комплексы **1-3** проявляют более высокую активность и стабильность по сравнению с комплексами Ru, содержащими органические лиганды. Скорость образования O_2 высокая, TOF для комплексов **1-3** составляют 0.06, 0.12, 0.33 мкмоль·сек$^{-1}$, число оборотов (TON) **1-3** равны 180, 240, 360 за 2 ч реакции соответственно. Кинетика восстановления **1-3** и реакции окисления воды ионами Ce^{4+}, а также ESI-масс-спектрометрический анализ показали, что комплексы **1-3** при концентрации $1\cdot10^{-4}$ М представляют собой тетраядерные кластеры $(Ru^{IV}\text{-}Ru^{IV})_2$, а при повышении концентраций **1-3** до $4{,}5\cdot10^{-4}$ М - октаядерные катализаторы для восьмиэлектронного окисления четырёх молекул H_2O до молекулы оксозона O_4.

Наиболее перспективным является комплекс **4**, стабилизацию и высокую активность которого обеспечивают не только ПОМ - лиганды, но и Li^+ противокатионы. Кинетические исследования показали линейную зависимость скорости процесса от [**4**]. Стехиометрический коэффициент 2 по кислороду свидетельствует об образовании в координационной сфере полиядерного комплекса молекулы O_4, которая быстро (за 10^{-6} с) распадается на две молекулы O_2. Таким образом, в координационной сфере катализатора в элементарном акте окисляются 4 молекулы воды с выходом восьми протонов в раствор. Второй порядок реакции по концентрации окислителя, а также ESI-масс-спектр раствора Ce указывают на то, что в реакции участвуют 2 тетраядерных комплекса $Ce^{4+}{}_4$. Из экспериментальных данных предложена общая схема реакции химического окисления воды для тетраядерных кластеров:

$2Ce^{4+}{}_4 + 4H_2O = 2Ce^{3+}{}_4 + 2O_2 + 8H^+$.

Механизм фотохимического окисления воды в каталитической системе

$bpy_3RuCl_2 + K_2S_2O_8 + Li_{10}[\{Ru_4(\mu\text{-}O)_4(\mu\text{-}OH)_2(H_2O)_4\}\cdot(\gamma\text{-}SiW_{10}O_{36})_2]\cdot 10H_2O$

при облучении квантами видимого света (λ > 420 нм) аналогичен механизму химического окисления воды ионами Ce^{4+}. В изученной фотокаталитической системе вода окисляется одноэлектронными окислителями bpy_3Ru^{3+}, генерируемыми при тушении фотовозбужденного комплекса bpy_3Ru^{2+}* персульфат – ионами по реакциям (1 - 3):

$Ru(bpy)_3^{2+} + \hbar\omega \rightarrow Ru(bpy)_3^{2+}$* (1),

$Ru(bpy)_3^{2+}$ * + $S_2O_8^{2-} = Ru(bpy)_3^{3+} + SO_4^{2-} + SO_4^{-\bullet}$ (2),

$Ru(bpy)_3^{2+} + SO_4^{-\bullet} = Ru(bpy)_3^{3+} + SO_4^{2-}$ (3).

В результате поглощения одного кванта видимого света две молекулы $Ru(bpy)_3^{2+}$ окисляются до двух молекул $Ru(bpy)_3^{3+}$, а персульфат-анион восстанавливается в два сульфат-аниона по реакции (4):

$2Ru(bpy)_3^{2+}$* + $S_2O_8^{2-} = 2Ru(bpy)_3^{3+} + 2SO_4^{2-}$ (4).

Начальная скорость образования O_2 (W_o) прямо пропорциональна концентрации катализатора 4. Эффективность катализатора (число оборотов TON = 475, выход O_2 Q = 0.92, квантовый выход Φ = 0.29) выше по сравнению с аналогичным комплексом с Rb^+ катионом (180, 0.38, 0.09).

Методом ЦВА двух четырехъядерных комплексов с Li^+ и Rb^+ катионами установлено, что редокс-потенциал у литиевого комплекса выше ($E_{1/2}$ = 1013 мВ), чем у комплекса с рубидиевым катионом ($E_{1/2}$ = 973 мВ), что согласуется с кинетическими данными.

Комплекс **4** можно рассматривать как неорганическую функциональную химическую модель фермента, окисляющего воду в природном фотосинтезе. В отличие от природного фермента в химической модели осуществляется 8-электронный процесс окисления воды вместо 4-электронного по реакции:

$(Ru^{IV}Ru^{IV})_4 + 4H_2O \leftrightarrow (H_2O)_4\,(Ru^{IV}Ru^{IV})_4 \rightarrow (Ru^{III}Ru^{III})_4 + 2O_2 + 8H^+$.

Благодарности: Работа выполнена в рамках Госзадания FFSG-2024-0004. Регистрационный номер (ЕТИСУ НИОКТР) 124020200104-8.

ЗД-1-6

Дескриптор каталитической активности поверхности на примере адсорбции молекулы водорода на наночастице золота

Дохликова Н.В., Доронина С.В., Гатина А.К., Сарвадия С.Ю., Гришина М.В.
Федеральный исследовательский центра химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия
dohlikovanv@gmail.com

На примере реакции поверхностной диссоциативной адсорбции молекулярного водорода на поверхности наночастиц золота было проведено исследование параметров (дескрипторов), описывающих ее каталитическую активность. Цель работы состояла в определения универсального и простого дескриптора, позволяющего не только провести полуколичественную оценку активности, но и предсказать реакционную способность локальной области поверхности.

Для расчетов использовались программные пакеты Quantum Espresso для DFT-моделирования, DL_POLY для молекулярной динамики, а также среды ASE, OVITO для постобработки. В исследовании на примере моделей поверхности золотых наночастиц с низкокоординированными атомами показана корреляция энергии адсорбции атомарного водорода в зависимости от заселенности s-, p- и d-зон адатомов золота. На основе этого в качестве дескриптора активности была предложена электронная плотность, вычисляемая в рамках модифицированной модели погруженного атома (MEAM). Предлагаемый дескриптор с равным успехом может описывать адсорбцию атомарного водорода, а также адсорбцию и диссоциацию молекулярного водорода на различные активные центры – низкокоординированные атомы моделей поверхности наночастицы золота.

Практическая проверка дескриптора осуществлялась с помощью исследования активности поверхности наночастиц золота различного диаметра, в том числе плавленных. Согласно расчетам, активность поверхности золота при 300 K будет выше, чем при 1 K. Кроме того при уменьшении диаметра наночастиц меньше 4.2 nm активность резко возрастает, аналогичное изменение активности также наблюдается в экспериментах при диаметрах < 3–6 nm [1]. Такую тенденцию связывают с качественным изменением морфологии поверхности наночастиц за счет увеличения доли низкокоординированных атомов, которую и позволяет учесть предложенный дескриптор [2].

Таким образом, на примере системы водород/золото показана возможность применения электронной плотности, вычисленной в MEAM, для оценки активности поверхности наночастицы [3]. В дальнейшем предложенный дескриптор может быть легко распространен на другие прикладные системы, применяемые в гетерогенном катализе.

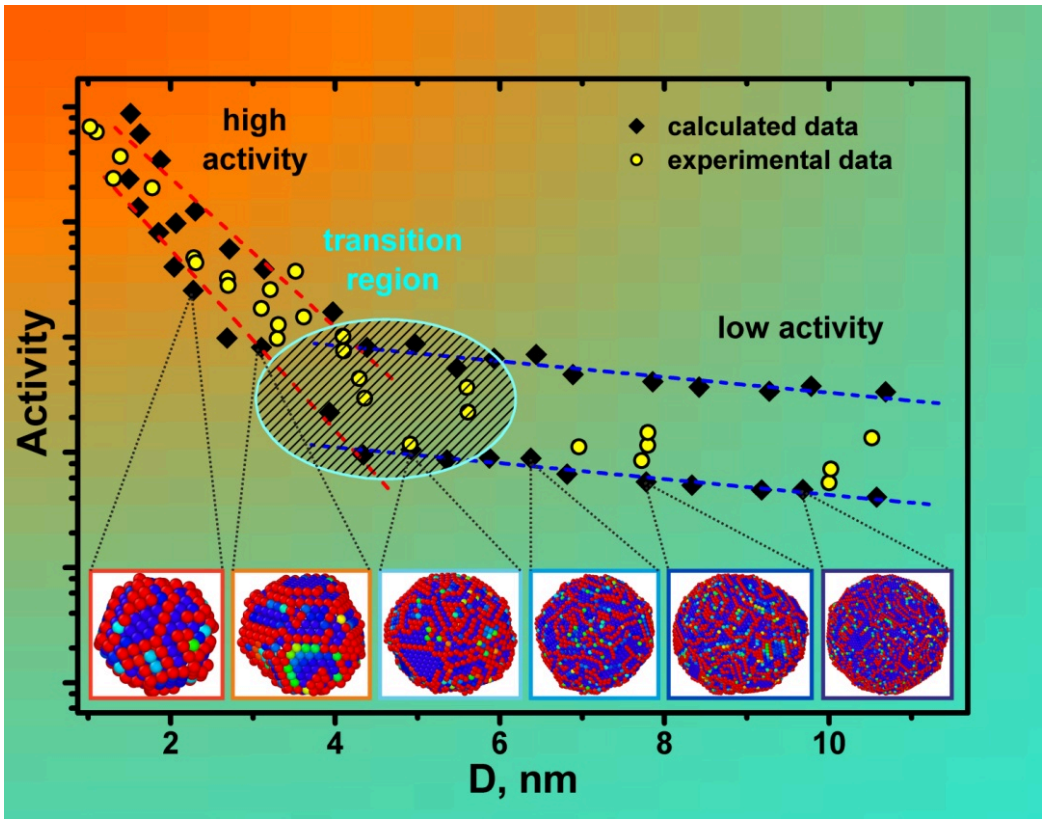


Рис. 1. Зависимость каталитической активности плавленых наночастиц золота от их диаметра.

Благодарности: Работа выполнена за счет средств государственного задания ФИЦ ХФ РАН, Регистрационный номер темы - 122040500058-1. Все расчеты выполнены с использованием вычислительных ресурсов Межведомственного Суперкомпьютерного Центра Российской Академии Наук (МСЦ РАН)

Литература:

[1] T. Fujitani, I. Nakamura, T. Akita, M. Okumura, M. Haruta // Angewandte Chemie International Edition. 2009. V. 48. P. 9515 – 9518.
[2] T.V.W. Janssens, B.S. Clausen, B. Hvolbæk, H. Falsig, C.H. Christensen, T. Bligaard, J.K. Nørskov // Topics in Catalysis. 2007. V. 44. P. 15 - 26.
[3] Sergey V. Doronin, Nadezhda V. Dokhlikova, Maxim V. Grishin // Molecular Catalysis. 2022. V. 529. 112534.

ЗД-1-7

Нанореакторы на основе дикатионных ПАВ для разложения модельных аналогов экотоксикантов

Белоусова И.А., Прокопьева Т.М., Котенко А.А.
Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко, Донецк, ДНР, Россия
alla.a.kotenko@yandex.ru

Все возрастающие угрозы техногенных аварий и актов террористического воздействия требуют создания новых эффективных реагентов, которые могут быть использованы для утилизации высокотоксичных соединений (пестициды, боевые отравляющие вещества и т.п.), в том числе и эфиров кислот фосфора. Водные растворы ПАВ являются весьма перспективными средами, прежде всего, для процессов нуклеофильного замещения, приводящие к расщеплению сложноэфирных связей. Такие системы обладают уникальным сочетанием физико-химических свойств: возможностью обеспечить высокие скорости реакций в «мягких» условиях, легкостью модификации за счет создания супрамолекулярных ансамблей, способностью к биодеградации и др.

Один из простых и перспективных подходов к решению поставленной задачи – щелочной гидролиз токсичных субстратов на примере модельных аналогов – 4-нитрофениловых эфиров фосфоновой (НФДЭФС), фосфорной (НФДЭФ) и толуолсульфоновой (НФТС) кислот в организованных микрогетерогенных средах (ОМС) на основе дикатионных ПАВ (Gemini sulfactant, GS) Alk-Cat^+-m-Cat^+-Alk $\cdot$ $2Hal^-$, Cat^+ - полярная группа, Alk – алкильный «хвост», m – мостиковое звено, Hal^- – Cl^-- или Br^--анионы).

Кинетические исследования щелочного гидролиза НФДЭФС, НФДЭФ и НФТС, детальный анализ полученных результатов в рамках псевдофазной распределительной модели позволил установить взаимосвязь «структура ПАВ/субстрата – свойство - наблюдаемые эффекты» и факторы, ответственные за наблюдаемое увеличение скорости реакции при переносе щелочного гидролиза из воды в мицеллы.

1. Каталитический эффект GS зависит от длины алкильного хвоста, таковой возрастает при переходе от $C_{10}H_{21}$ к $C_{16}H_{33}$, т.е. от гидрофобности ПАВ (рис. 1).

2. На величину отношения $k^{\text{м}}_{\text{набл.}}/k^{\text{в}}_{\text{набл.}}$ существенное влияние оказывает структура полярной группы (имидазолиевая, морфолиниевая, тетраалкиламмониевая). Наибольшее увеличение скорости отмечено для полярных групп, представленных гетероциклами, что отражает особенности их электронного строения (рис. 2).

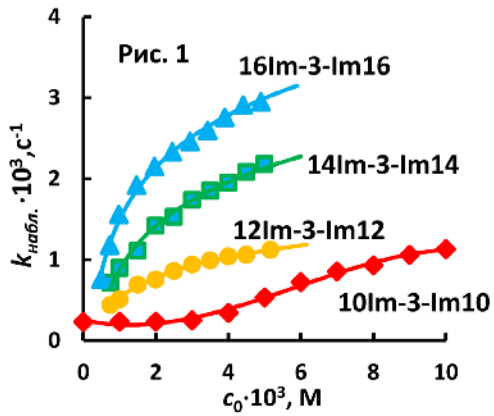
3. Варьирование природы мостикового звена играет определяющее значение. Функционализация спейсера позволяет достигать максимального каталитического эффекта (рис. 2, 3)

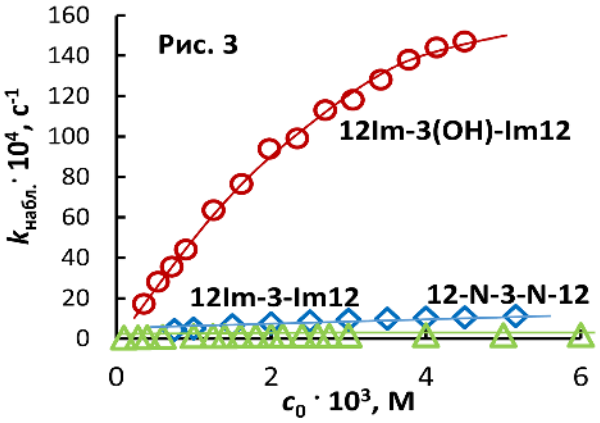
4. Электронодефицитная природа реакционного центра субстрата и его гидрофобные свойства (рис. 4).

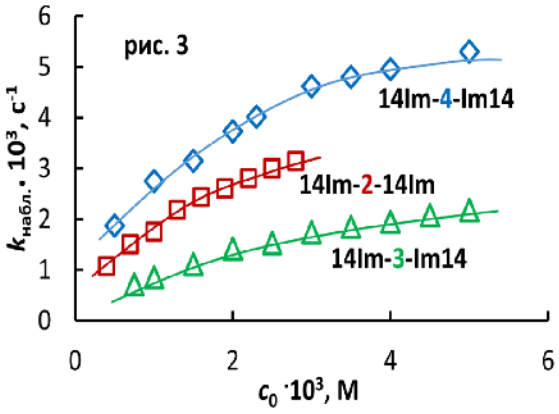
5. Максимальный каталитический эффект в щелочном гидролизе достигает ~ 100.

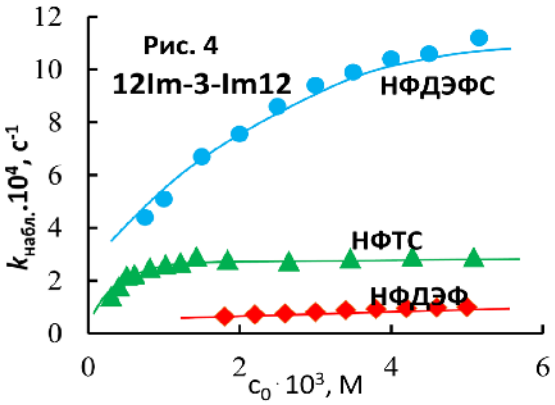
6. Количественная оценка эффектов концентрирования и изменение реакционной способности однозначно указывают, что особую роль в катализе играет концентрирование реагентов.

Полученные результаты свидетельствуют, что основными направлениями структурной модификации в дизайне супрануклеофильных ОМС→нанореакторов должны выступать функционализация мостикового звена и варьирование природы полярной группы.









Зависимость наблюдаемых констант скорости ($k_{набл.}$, c^{-1}) от концентрации GS (c_0, M) для щелочного гидролиза НФДЭФС (рис. 1,2,3) и НФДЭФС, НФДЭФ, НФТС (рис. 4), вода, pH 11,0, 25°C

ЗД-1-8

Разложение гидропероксида изопропилбензола в присутствии гетероциклических кислородсодержащих соединений

Нуруллина Н.М., Елиманова Г.Г., Харлампиди Х.Э.
Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия
nyryllina@mail.ru

Первичными продуктами жидкофазного окисления углеводородов являются гидропероксиды, дальнейшее превращение которых приводит к образованию спиртов, кетонов, альдегидов, кислот, эпоксидов, фенолов [1]. Радикальный распад гидропероксидов позволяет инициировать промышленные процессы окисления и полимеризации органических соединений.

Для повышения селективности процесса окисления используют различные добавки и катализаторы [2]. В данной работе были исследованы каталитические свойства гетероциклических кислородсодержащих соединений (дибензо-18-краун-6 эфира (ДБК), 1,4-диоксана (ДО) и тетрагидрофурана (ТГФ)) в реакциях разложения гидропероксида изопропилбензола (ГПИПБ). Закономерности каталитического разложения ГПИПБ в среде хлорбензола изучали ампульным методом в атмосфере азота в диапазоне температур 100–130°С, $[ГПИПБ]_0$ = 0.05 – 4 моль/л, $[Cat]_0$ = 0.1 – 7 ммоль/л. Квантово-химические расчеты проводили с помощью программных пакетов Priroda и Gaussian 16, Revision B.01 с использованием метода теории функционала плотности.

Все исследуемые гетероциклы оказывают катализирующее воздействие на стадию вырожденного разветвления цепей в реакции окисления изопропилбензола (рис. 1). Установлен первый порядок реакции распада ГПИПБ по катализатору для всех рассматриваемых гетероциклов. Каталитический эффект уменьшается в ряду ДБК>ТГФ>ДО.

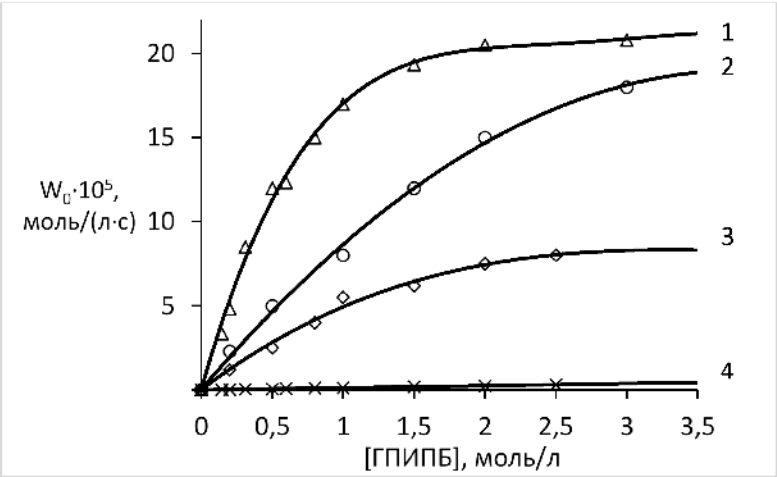


Рис.1. Зависимость начальной скорости разложения ГПИПБ от его концентрации в присутствии различных гетероциклов (100°С): 1 - ДБК; 2 - ТГФ; 3 - ДО; 4 - без добавок

ЗД-1-8

Зависимость начальной скорости распада ГПИПБ от его концентрации имеет предельный характер, следовательно, распаду гидропероксида предшествует образование интермедиата *n*ГПИПБ·Cat.

Формально-кинетическая схема распада ГПИПБ:

$$n\mathrm{ROOH} + \mathrm{Cat} \underset{}{\overset{K}{\rightleftharpoons}} [n\mathrm{ROOH} \cdot \mathrm{Cat}]$$

$$[n\mathrm{ROOH} \cdot \mathrm{Cat}] \xrightarrow{k} \mathrm{Cat} + \text{продукты}$$

где *n* – число молекул ГПИПБ; *K* – константа равновесия образования интермедиата *n*ГПИПБ·Cat, *k* – константа скорости распада интермедиата *n*ГПИПБ·Cat.

Определена стехиометрия промежуточных соединений *n*ГПИПБ·Cat для всех гетероциклов: ТГФ удерживает одну молекулу ГПИПБ, ДО и ДБК – две.

Поскольку ТГФ содержит один атом кислорода, ДО – два, при образовании интермедиатов ГПИПБ с ТГФ происходит формирование одной водородной связи, а в случае с ДО – двух. Образование водородных связей разрыхляет связь О–О в гидропероксиде изопропилбензола и облегчает ее гомолитический разрыв.

Исходя из строения ДБК, можно ожидать связывания до шести молекул гидропероксида с одной молекулой краун-эфира. Однако экспериментальные данные и данные квантово-химического расчета свидетельствуют, что краун-эфир удерживает в водородно-связанном комплексе две молекулы ГПИПБ и обе со стороны атомов кислорода «короны». Вполне вероятно, процессу комплексообразования препятствует относительно объемистая пространственная структура молекул гидропероксида.

Молекула 1,4-диоксана также присоединяет 2 молекулы ГПИПБ, несмотря на меньший размер. Однако в этом случае не возникает стерических препятствий для образования водородных связей с атомами кислорода в положении 1,4, поскольку для диоксана характерна энергетически выгодная конформация «кресло».

Литература:

[1] Denisov E.T., Afanas'ev I.B. Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology. Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2005. 1024 p.Петров А.В., Кузнецов И.И. // Катализ в промышленности. 2019. Т.16. С. 22-23.

[2] Харлампиди Х.Э., Улитин Н.В., Терещенко К.А., Нурмуродов Т.Ш., Новиков Н.А., Шиян Д.А., Нуруллина Н.М. Окислительные процессы в химической технологии. Казань: Изд-во КНИТУ, 2022. 160 с.

ЗД-1-9

Закономерности работы низкотемпературного конвертора водорода

Пак Ю.С., Букин А.Н. Марунич С.А., Мосеева В.С., Розенкевич М.Б.
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
Pak.i.s@muctr.ru

Безопасное окисление потоков водорода в стехиометрическом соотношении с кислородом является достаточно сложной технической задачей из-за высокого теплового эффекта реакции (242 кДж/моль) и потенциальной взрывоопасности смеси.

По мнению авторов настоящей работы наиболее безопасным способом решения вышеуказанной задачи является использование низкотемпературного конвертора на основе гидрофобных катализаторов активации молекулярного водорода. Первые упоминания о таких устройствах относятся к 80-м годам прошлого века [1]. Низкая температура процесса (до 373 К) в таких аппаратах достигается за счет непосредственного охлаждения реакционной зоны потоком воды, т.е. реализуется самый эффективный способ теплоотвода. Это становится возможным за счет использования гидрофобных катализаторов активации молекулярного водорода.

В работе представлено сравнение результатов работы низкотемпературного конвертора с гидрофобными платиновыми катализаторами на гранулированном (диаметр 1 мм, содержание Pt -0,8% масс.) полимерном носителе сополимере стирола с дивинилбезолом (СДВБ), патент №2767697 [2] и марки H1P (производство Япония, диаметр гранул 2-4 мм, носитель-композиционный материал, содержание Pt -4% масс.).

Предварительно перед загрузкой в конвертор по методике прямоточного реактора определялась активность (кажущаяся константа скорости) катализаторов при окислении микроконцентрации водорода воздухом. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1 Исходная активность катализаторов

Катализатор	патент №2767697	H1P
Концентрация водорода, ppm	500	500
Температура, ^{0}C	298	298
Константа скорости, $с^{-1}$	1,4	4,4

Особенностью работы конвертора (диаметр аппарата 150 мм, высота 600 мм) с указанными катализаторами является его устойчивая работа при температуре охлаждающей воды 285 К. В работе [2], в которой использовался гидрофобный катализатор РХТУ-3СМ [3], (константа скорости, полученная при близких условиях, указанным в таблице 1, составляла величину 0,5 $с^{-1}$). Таким образом показано существенное влияние исходной активности катализатора на начальные условия работы

конвертора. На рисунке 1 представлено распределение температуры по высоте конвертора относительно точки ввода водорода (поток водорода 10,3 нл/мин, основной поток кислорода 5,15 нл/мин, поток охлаждающей воды 9 кг/мин, в легенде рисунка указан поток сверхстехиометрического кислорода).

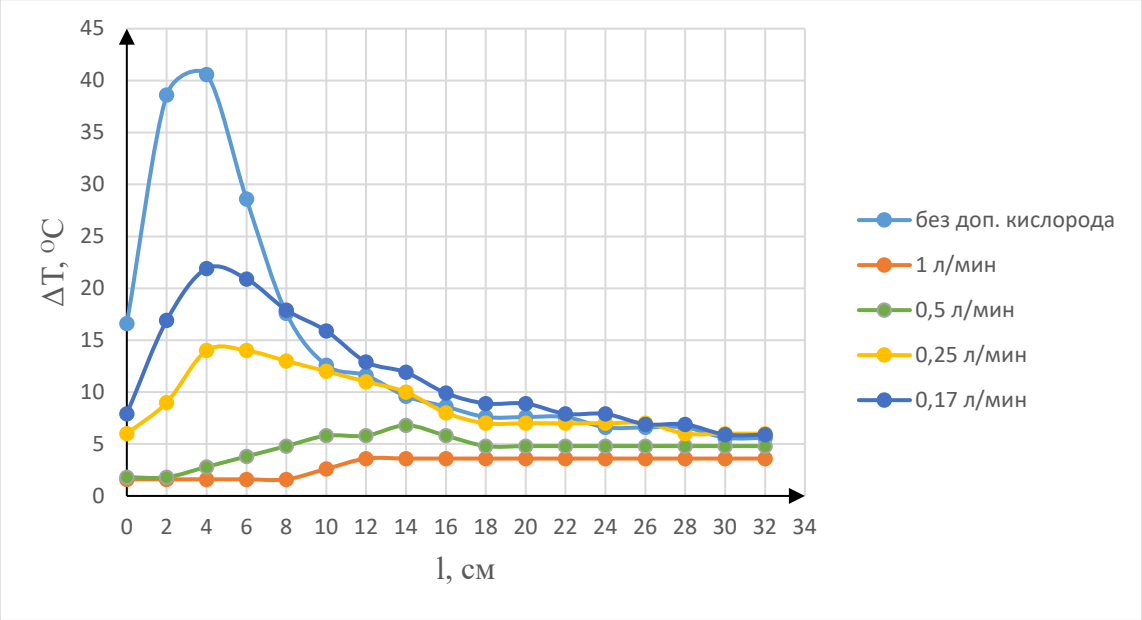


Рис. 1.Градиент температуры по высоте конвертора.

Из рисунка 1 следует, что использование дополнительного (сверхстехиометрического) кислорода позволяет существенно снизить зоны перегрева конвертора. Так, при потоке дополнительного кислорода 1 л/мин (20% от основного) градиент температуры по высоте конвертора практически исчезает. Можно ожидать, что это, очевидно, приведет к повышению ресурса используемого катализатора, что для конверторов такого типа крайне важно.

Литература:

[1] Патент US 4374116.
[2] Андреев Б.М., Магомедбеков Э.П., Пак Ю.С., Розенкевич М.Б., Сахаровский Ю.А., Perevezentsev A.N. Разработка верхнего узла обращения потоков разделительных установок, работающих по CECE технологии. 10-я международная научная конференция «Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул».
Звенигород, 3-7.10.2005, ЦНИИАТОМИНФОРМ, с. 190-193
[3] Патент РФ № 2307708

ЗД-1-10

Взаимодействие модельных катализаторов M/ВОПГ (M = Pt, Pd, Rh, Ag, Au) с NO_2

Смирнов М.Ю., Калинкин А.В., Бухтияров В.И.
Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
smirnov@catalysis.ru

В работе с использованием метода РФЭС исследовано взаимодействие частиц Pt, Pd, Rh, Ag, Au, напыленных в вакууме на поверхность высоко ориентированного пиролитического графита (ВОПГ), с NO_2 при комнатной температуре и давлении 10^{-6}-10^{-4} мбар. В ряде случае перед напылением металла ВОПГ был подвергнут травлению ионами Ar^+ для создания на его поверхности дефектов. По данным сканирующей туннельной и растровой электронной микроскопии (СТМ и РЭМ), средний размер частиц в приготовленных таким образом модельных катализаторах M/ВОПГ составлял 3-7 нм. Установлено, что результат взаимодействия зависит от природы металла, размера частиц и дефектности поверхности ВОПГ.

Au [1]. На исходной поверхности графита формируются трехмерные частицы металлического золота, для которых вне зависимости от их размера энергия связи ($E_{св}$) уровня Au4$f_{7/2}$ совпадает со значением для массивного металла (84.0 эВ). Частицы устойчивы к воздействию NO_2. При напылении Au на поверхность ВОПГ, предварительно активированную ионным травлением, наряду с трехмерными частицами образуются малые кластеры, химически связанные с атомами углерода в области дефектов. При взаимодействии с NO_2 кластеры окисляются с образованием комплексов Au(III) [$E_{св}$(Au4$f_{7/2}$) = 85.6 эВ], связанных с поверхностью графита.

Ag [2]. На частицах серебра, сформированных на дефектной поверхности ВОПГ, под действием NO_2 образуется пленка поверхностного оксида состава Ag_2O, что устанавливается по характерному изменению формы Оже-линии Ag-M_5VV и смещению ее в область меньших кинетических энергий.

Pt. Обработка в NO_2 частиц металлической платины на гладкой поверхности ВОПГ не приводит к изменению спектральных параметров линии Pt4*f*, характеризующих частицы [3]. После взаимодействия с NO_2 платины, нанесенной на ВОПГ, подвергнутый ионному травлению, частицы Pt, связанные с дефектами, полностью окисляются до состояния, соответствующего PtO_2 [4].

Судя по неизменности спектров в регионе C1s, состояние углеродного носителя в случае нанесенных на ВОПГ Au, Ag или Pt не претерпевает каких-либо существенных изменений. Появление линий O1s отвечает образованию некоторого количества кислородсодержащих функциональных групп (C-OH, C-O-C, C=O), по всей видимости, расположенных в области контакта углерода с частицами металла.

Pd. При взаимодействии с диоксидом азота образцов палладия, нанесенного на гладкую или дефектную поверхность ВОПГ, происходит интенсивное окисление графита,

которое проявляется в разрушении структуры графита на глубину до 10–15 графеновых слоев и образовании функциональных групп C–OH, C–O–C, C=O [5]. Частицы палладия сохраняют при этом металлическое состояние, но, судя по изменению интенсивности Pd3d и Pd-MNN линий, происходит внедрение частиц в приповерхностный слой углеродного носителя. Структурные дефекты, созданные на поверхности графита в результате травления ионами Ar^+, не играют решающей роли в процессе окисления графеновых слоев.

Rh. Как и в случае с палладием, взаимодействие Rh/ВОПГ с NO_2 приводит к окислению графита с разрушением нескольких графеновых слоев и образованием поверхностных кислородсодержащих функциональных групп [6]. Частицы родия остаются в исходном металлическом состоянии и внедряются в приповерхностный слой углеродного носителя. Степень превращения графита в данной системе значительно меньше, чем в случае Pd/ВОПГ, предположительно, вследствие насыщения поверхности родия прочно связанными молекулами $NO_{ад}$, что препятствует диссоциации NO_2 и образованию активных атомов кислорода.

Поведение систем на основе платиновых металлов рассмотрено в обзоре [7].

Предположительный механизм взаимодействия NO_2 с М/ВОПГ включает в себя стадии диссоциативной адсорбции NO_2, внедрения образующихся атомов кислорода в частицу металла с последующим их перемещением по объему частицы к границе раздела с графитом. В случае палладия и родия это ведет к окислению углеродного носителя. При недостаточной подвижности атомов кислорода создается их высокая концентрация в объеме металла, обеспечивающая превращение металла в оксид, что и реализуется в случае кластеров золота, частиц серебра и платины.

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

Литература:

[1] А.В. Калинкин, М.Ю. Смирнов, А.В. Бухтияров, В.И. Бухтияров. // Кинетика и катализ. 2015. Т. 56. С. 785–790.
[2] Калинкин А.В., Смирнов М.Ю., Клембовский И.О., Сорокин А.М., Гладкий А.Ю., Бухтияров В.И. // ЖСХ. 2018. Т. 59. С. 1785-1788.
[3] Калинкин А.В., Сорокин А.М., Смирнов М.Ю., Бухтияров В.И. // Кинетика и катализ. 2014. Т. 55. С. 371-378.
[4] Смирнов М.Ю., Вовк Е.И., Нартова А.В., Калинкин А.В., Бухтияров В.И. // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. С. 631-641.
[5] Смирнов М.Ю., Калинкин А.В., Сорокин А.М., Бухтияров В.И. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. С. 568–576; С. 893-898.
[6] Смирнов М.Ю., Калинкин А.В., Саланов А.Н., Сорокин А.М., Бухтияров В.И. // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. С. 619-632.
[7] Смирнов М.Ю., Калинкин А.В., Сорокин А.М., Саланов А.Н., Бухтияров В.И. // Кинетика и катализ. 2023. Т. 64. С. 3-20.

ЗД-1-11

Гидрирование с переносом водорода N-гетероциклов в присутствии наночастиц на основе платины

Титова Ю.Ю., Щербакова В.С., Гамаюнова А.Е., Иванов А.В.
Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Иркутск, Россия
ytitova60@gmail.com

Прямое, каталитическое гидрирование, в том числе и энантиоселективное, отдельных циклов структур N-гетероаренов обеспечивает простой и атом-экономичный подход к получению соответствующих гетероциклов, которые являются общими структурными фрагментами для многих биологически активных реагентов и алкалоидов [1]. С точки зрения синтетической простоты, энантиоселективное гидрирование является привлекательным маршрутом, так как оно сводит к минимуму манипуляции с функциональными группами при получении целевых гетероциклических соединения в энантиомерно чистой форме. По сравнению с другими хорошо изученными прохиральными субстратами (например, кетонами, иминами, олефинами и т.д.) энантиоселективное гидрирование гетероаренов является более сложной задачей. Основные проблемы при выполнении этого преобразования включают высокую стабильность данных ароматических соединений и отравляющее действие N-гетероатомов на каталитически активные центры катализатора. Эффект отравления может быть уменьшен путем химического преобразования N-гетероцикла в форму, когда атом азота экранирован (например, путем добавления протонных кислот) [2], что не всегда удобно с синтетической точки зрения. Кроме того, некоторые катализаторы способны при определенных условиях способствовать осуществлению процессов гидродеазотирования [3]. Поэтому несмотря на то, что возможность гидрирования N-гетероциклов с помощью молекулярного водорода исследовалась с 1920-х гг подбор каталитических систем носит скорее эмпирический, чем систематический характер [2,4].

В докладе представлены результаты исследования формирования и функционирования наноразмерных структур, сформированных на основе платины, являющихся носителями каталитической активности в процессах гидрирования с переносом водорода N-гетероаренов. Гидрирование осуществляется в относительно мягких условия, а именно, при температуре от комнатной до 70 °C и давлении окружающей среды. Время гидрирования варьируется от 6 часов до 3 суток в зависимости от температуры проведения процесса.

Методом ЭПР спектроскопии и ТЭМ показано, что носителями каталитической активности выступают наноразмерные структуры на основе платины размером 1.0-1.2 нм, стабилизируемые молекулами N-гетероциклов.

Также обсуждается ряд первоочередных проблем, которые должны быть решены в рамках перспектив дальнейшего развития данной области катализа.

Благодарности: Авторы выражают благодарность Байкальскому аналитическому центру коллективного пользования СО РАН (Иркутск), а также Байкальскому нанотехнологическому центру (Иркутский национальный исследовательский технический университет, Иркутск).

Литература:

[1] Gunasekar R., Goodyear R.L., Silvestri I.P., Xiao J. // Org. Biomol. Chem. 2022. V. 20. P. 1794-1827.
[2] Freifelder M. John Wiley, New York. 1971. 577 p.
[3] Fang M., Machalaba N., Sanchez-Delgado R.A. // Dalt. Trans. 2011. V. 40. P. 10621-10632.
[4] Rainey J.L., Adkins H. // JACS. 1939. V. 61. P. 1104-1110.
[5] Kawabata A. // Journal of the Physical Society of Japan. 1970. V. 29. P. 902-911.

ЗД-1-12

Электрокаталитические реакции окисления *n*-гексантиола в присутствии трис-*p*-толиламина в различных ионных жидкостях

Тишков А.А., Шинкарь Е.В., Берберова Н.Т.
ФГБОУ ВО «Астраханский государственный технический университет», Россия
tishkovastu@mail.ru

В настоящий момент существует большое разнообразие окислительных и восстановительных электрокаталитических методологий, позволяющих преодолевать кинетические и термодинамические препятствия при протекании органических реакций. За последние 10 лет исследования в области органического электросинтеза характеризуются более широким использованием данного типа катализа, способствующего усилению контроля над селективностью процесса и реакционной способностью его участников [1]. Связь S–S придает специфические и уникальные свойства соединениям, что влияет на их применение в различных областях промышленности, включая пищевую химию, нефте- и газохимию, химическую технологию и фармацевтику [2]. Известен ряд химических методов образования S-S-связи на основе тиолов с применением катализаторов в ионных жидкостях (ИЖ), реализуемых при повышенной температуре [3]. Ранее нами разработан метод получения дисульфидов в условиях непрямой активации алкантиолов при 25°C в ИЖ с использованием медиатора – $(n\text{-}C_4H_9)_4Br$ [4].

В работе предложен метод электросинтеза дигексилдисульфида в CH_3CN и его смеси с ИЖ (**1**, **2**) при объёмном соотношении 3:1, с участием три-*p*-толиламина в роли медиатора окисления *n*-гексантиола (рис. 1).

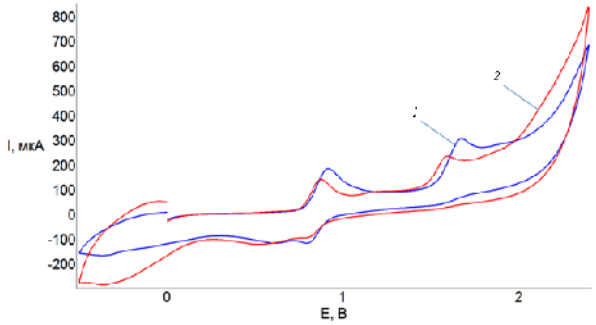
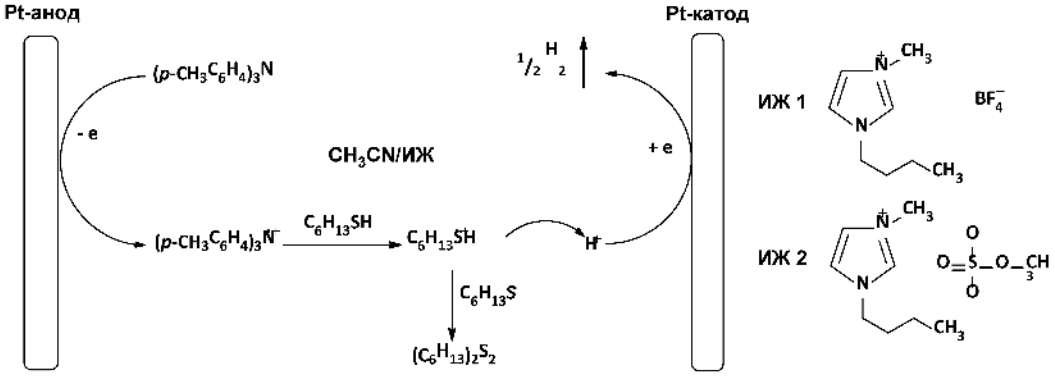


Рис. 1. ЦВА окисления $(p\text{-}CH_3C_6H_4)_3N$ в: 1 — CH_3CN (1); 2 – CH_3CN/ ИЖ1 = 3:1(Pt-анод (S = 2 мм^2), Ag/AgCl, v = 0,2 В с$^{-1}$, V = 2 см^3, C($(n\text{-}C_4H_9)_4NClO_4$) = 0,1 М, C($(p\text{-}CH_3C_6H_4)_3N$) = 0,004 М)

Электролиз $n\text{-}C_6H_{13}SH$ проводили при потенциале окисления $(p\text{-}CH_3C_6H_4)_3N$ до стабильного катион-радикала, способного активировать реагент. В результате образуются алкилтиильные радикалы, димеризация которых приводит к получению $(n\text{-}C_6H_{13})_2S_2$:



ЗД-1-12

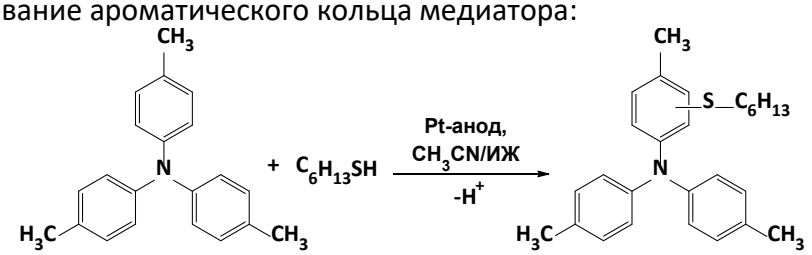
Применение ИЖ в электросинтезе позволило исключить фоновый электролит ввиду высокой электропроводности среды. Наибольший выход $(n\text{-}C_6H_{13})_2S_2$ при эквимолярном соотношении $n\text{-}C_6H_{13}SH$ и $(p\text{-}CH_3C_6H_4)_3N$ фиксировали в случае CH_3CN/ИЖ2 (табл.1).

Табл. 1. Результаты проведения электролиза ($n\text{-}C_6H_{13}SH$) (C = 0,004 М) до $(n\text{-}C_6H_{13})_2S_2$ в присутствии трис-*p*-толиламина (C = 0,004 М) ($E_{эл}$ = 1,1 В, t = 25 °C, τ = 90 мин)

Растворители	**η** ($(n\text{-}C_6H_{13})_2S_2$), %	**К**($n\text{-}C_6H_{13}SH$),%	**φ**, %	**q**, Кл
CH_3CN	19,8	66,9	89,3	3,191
CH_3CN/ИЖ**1**	24,1	69,8	98,4	3,131
CH_3CN/ИЖ**2**	54,0	70,3	97,4	3,108

Примечание: **К** – конверсия $n\text{-}C_6H_{13}SH$; **η** – выход $(n\text{-}C_6H_{13})_2S_2$; **φ** – степень регенерации трис-*p*-толиламина; **q** – количество электричества

При сравнении количества электричества, затраченного на непрямое окисления $n\text{-}C_6H_{13}SH$, установлено, что более предпочтительным вариантом растворителя является смесь CH_3CN/ИЖ2. Снижение анодного перенапряжения электросинтеза $(n\text{-}C_6H_{13})_2S_2$ составило 0,7 В по сравнению с прямой активацией на Pt-электродах. Степень регенерации $(p\text{-}CH_3C_6H_4)_3N$ оказалась достаточно высокой, и с данной позиции он более перспективен для использования в качестве медиатора, чем $(n\text{-}C_4H_9)_4Br$ [4]. Оказалось, что выход $(n\text{-}C_6H_{13})_2S_2$ зависит от строения медиатора ($(n\text{-}C_4H_9)_4Br$ или $(p\text{-}CH_3C_6H_4)_3N$) и ИЖ (**1**, **2**). В связи с этим, для эффективного электросинтеза $(n\text{-}C_6H_{13})_2S_2$ рекомендуется выбор оптимального сочетания медиатора и ИЖ. Так, наиболее высокое содержание дисульфида по окончанию электролиза достигается для $(n\text{-}C_4H_9)_4Br$ в ИЖ **1** (58,6 %), а в случае $(p\text{-}CH_3C_6H_4)_3N$ - в ИЖ **2** (54,0 %). В качестве побочной реакции в рассматриваемых электрохимических условиях непрямого окисления $n\text{-}C_6H_{13}SH$ возможно алкилтиолирование ароматического кольца медиатора:



С помощью компьютерного прогнозирования (PASS) выявлено, что полученный дигексилдисульфид обладает потенциальной биологической активностью, в основном, противовоспалительной, и может быть использован при лечении заболеваний кожи, эрозивно-язвенных поражений слизистых оболочек, фобических расстройств, мукозита.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 23-13-00201.

Литература:

[1] Novaes L. F. T., Liu J. [et al.] // **Chem. Soc. Rev.** 2021. V. **50.** P. 7941-8020.
[2] Ling O.C., Khaligh N.G., Ching J.J. // Curr. Org. Chem. 2020. V. 24. P. 550-581.
[3] Sabet A., Fakhraee A., Ramezanpour M., Alipour N. // Int. J. Environ. and Ecol. Eng. 2015. V. 8. P. 1184-1187.
[4] Shinkar' E.V., Tishkov A.A. // Rus. Chem. Bull. 2024. V. 73 P. 208-209.

ЗД-1-13

Электрокаталитические свойства 4-AcNH-TEMPO и промотирующее действие Py в окислительном превращении спиртов

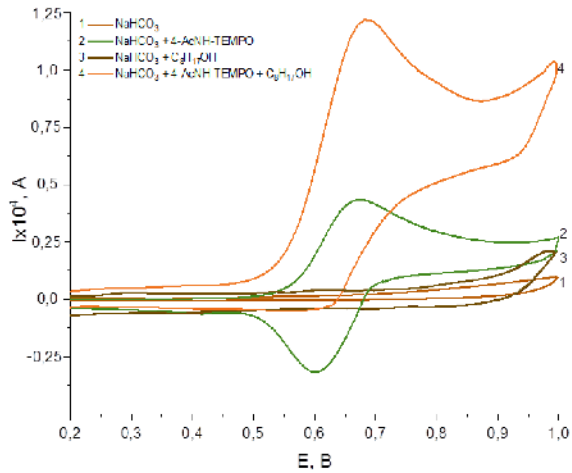
Шубина Е.Н.[1], Кашпарова В.П.[2], Токарев Д.В.[2], Букурова В.С.[1],
Риккер Я.А.[1], Жукова И.Ю.[1,2]

1 – Донской государственный технический университет, Ростов на Дону, Россия
2 – Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, Новочеркасск, Россия
tokarev93rus@gmail.com

Ранее нами было установлено, что электрохимическое окисление спиртов в двухфазной среде CH_2Cl_2/$NaHCO_3$(водный раствор) при участии каталитической системы KI/4-AcNH-TEMPO/Py сопровождается образованием соответствующих карбонильных соединений [1, 2].

Для исследования механизма электроокислительного превращения спиртов, доказательства электрокаталитических свойств нитроксильного радикала (НР) – 4-AcNH-TEMPO и промотирующего действия Py в этом процессе нами были выполнены ЦВА исследования, в которых в качестве модельного спирта использовали 1-октанол.

В фоновом электролите (0,5 М NaHCO3) в заданном диапазоне потенциалов (0,2-1,0 В) исследовали электрохимическую активность 4-AcNH-TEMPO без добавки спирта и в его присутствии (рис. 1), а также изучили влияние Py на электрокаталитические свойства 4-AcNH-TEMPO при окислении 1-октанола (рис. 2).



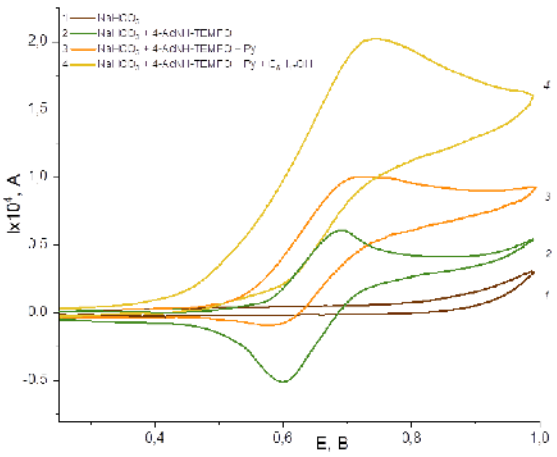


Рис. 1. ЦВА СУ-электрода: 1 – 0,5 М $NaHCO^3$ (pH 8,6); 2 – 0,5 М $NaHCO^3$ + 4-AcNH-TEMPO (10^{-3} моль); 3 – 0,5 М $NaHCO^3$ + 1-октанол ($50 \cdot 10^{-3}$ моль); 4 – 0,5 М $NaHCO^3$ + 4-AcNH-TEMPO (10^{-3} моль) + 1-октанол ($50 \cdot 10^{-3}$ моль). Температура электролита – 25 ^{0}C; υ= 0,01 В/с.

Рис. 2. ЦВА СУ-электрода: 1 – 0,5 М $NaHCO^3$ (pH 8,6); 2 – 0,5 М $NaHCO^3$ + 4-AcNH-TEMPO (10^{-3} моль); 3 – 0,5 М $NaHCO^3$ + 4-AcNH-TEMPO (10^{-3} моль) + Py (10^{-3} моль); 4 – 0,5 М $NaHCO^3$ + 4-AcNH-TEMPO (10^{-3} моль) + Py (10^{-3} моль) + 1-октанол ($50 \cdot 10^{-3}$ моль). Температура электролита – 25 ^{0}C; υ= 0,01 В/с.

На ЦВА 4-AcNH-TEMPO (рис. 1, кривая 2) наблюдаются практически симметричные анодный (E_{pa}=0,65 В отн. Ag/Ag+) и катодный (E_{pc}=0,60 В отн. Ag/Ag+) токовые пики, соответствующие окислению 4-AcNH-TEMPO (НР) до 4-AcNH-TEMPO+ (ОК) и ре-восстановлению ОК до НР. Продукт электроокисления НР – ОК, химически стабилен в

буферном растворе, т.к. на ЦВА присутствует обратный пик ре-восстановления. Спирт в исследуемом диапазоне потенциалов не проявляет электрохимической активности (рис. 1, кривая 3). На ЦВА, полученной для СУ-электрода в смеси фон+НР+спирт (рис. 1, кривая 4) регистрируется рост величины тока пика окисления НР (от $0{,}5\cdot10^{-4}$ А до $1{,}25\cdot10^{-4}$ А) при потенциале 0,65 В, что свидетельствует о быстром взаимодействии образующегося на аноде ОК со спиртом. На обратном ходе ЦВА (рис. 1, кривая 4) пик ре-восстановления отсутствует, что указывает на необратимость электрохимической реакции, т.е. реализуется механизм ЕС.

При добавлении Ру к электролиту, содержащему НР (рис. 2, кривая 3), наблюдается рост каталитического тока окисления НР до ОК практически вдвое (от $0{,}5\cdot10^{-4}$ А до $1{,}0\cdot10^{-4}$ А). Можно предположить, что образующийся на аноде ОК связывается в комплекс с Ру и уходит из приэлектродного пространства, что подтверждается отсутствием обратного пика ре-восстановления ОК на ЦВА. Добавка спирта к электролиту, содержащему НР и Ру (рис. 2, кривая 4), приводит к снижению перенапряжения от 0,55 В до 0,45 В и росту каталитического тока от $1{,}0\cdot10^{-4}$ А до $2{,}0\cdot10^{-4}$ А в области потенциалов 0,55-0,75 В, что доказывает промотирующее действие Ру на окисление 1-октанола до октаналя.

Таким образом, ЦВА исследования подтвердили электрокаталитические свойства НР и показали, что электрохимический процесс НР-опосредованного окисления спиртов до карбонильных соединений в присутствии Ру (рис. 2), как промотирующей добавки, выгодно отличается от процесса с участием только медиатора – НР (рис. 1). Скорость окисления спирта возрастает в 4 раза, что доказывает каталитические преимущества системы «НР/Ру» и роль пиридинового основания, на примере пиридина, как промотора в окислительном превращении спиртов.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект FENN-2024-0002.

Литература:

[1] Кашпарова В.П., Шубина Е.Н., Жукова И.Ю., Ильчибаева И.Б., Смирнова Н.В., Каган Е.Ш. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2019. Т. 62. Вып. 9. С. 33–39.
[2] Кашпарова В.П., Шубина Е.Н., Токарев Д.В., Антропов Г.П., Жукова И.Ю. // Электрохимия. 2023. Т. 59, № 10. С. 1–14.

ЗД-2-1

Исследование влияния условий приготовления на синтез цеолита типа ZSM-23 затравочным методом для использования в качестве компонента катализатора изодепарафинизации средних дистиллятов

Альжажан Я.[1,2], Стыценко В.Д.[1], Рубцова М.И.[1], Глотов А.П.[1]
1 – РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва, Россия
2 – Университет Аль-Фурат, Дейр-эз-Зор, Сирия
aljajan@gubkin.ru

Улучшение свойств дизельного топлива считается одной из важнейших задач нефтехимической промышленности, и для решения этой проблемы используется технология гидроизомеризации, позволяющая улучшить химический состав топлива до соответствия высоким требованиям к качеству [1]. Катализаторы гидроизомеризации обычно классифицируются как бифункциональные катализаторы, состоящие из металла и кислотного носителя. Одной из основных задач развития технологии гидроизомеризации является потребность в высокоэффективных и селективных бифункциональных катализаторах, которые могут минимизировать образование побочных продуктов гидрокрекинга. ZSM-23 представляет собой микропористый цеолит с топологией MTT и размером пор около 0,45 нм × 0,56 нм. Благодаря своей уникальной десятичленной кольцевой каплевидной структуре, образованной прямыми одномерными каналами, подходящему размеру пор и регулируемой кислотности. ZSM-23 широко используется в качестве компонента катализаторов каталитического риформинга, гидродеобессеривания, гидроизомеризации, гидрокрекинга и т.д [2].

Целью данной работы является разработка способа затравочного синтеза цеолита типа ZSM-23 в качестве компонента катализатора, используемого при гидроизодепарафинизации дизельных топлив. Исследование посвящено изучению влияния параметров синтеза, а именно состава геля и продолжительности кристаллизации, на кристаллическую структуру, текстурные и кислотные свойства, а также морфологию кристаллов полученных образцов.

Результаты рентгенофазового анализа показывают, что при Si/Al < 50 вместо ZSM-23 образуется фаза цеолита ZSM-5 (таблица 1). Увеличение времени кристаллизации с 24 до 48 ч приводить к увеличению удельной площади поверхности ($S_{БЭТ}$) и незначительному уменьшению объема пор (Vпор) в полученном материале. Через 48 ч $S_{БЭТ}$ снижается до 181 $м^2/г$. Что касается синтеза без NaOH, то Z-23-1 показал приемлемую площадь поверхности ($S_{БЭТ}$ = 109 $м^2/г$) и наибольший объем пор ($V_{пор.}$ = 0,29 $м^3/г$) среди всех полученных образцов. Наибольшая концентрация кислотных центров (0,591 ммоль $NH_3/г$) была достигнута при времени кристаллизации 48 ч. Образцы Z-23-(2,3,4) имеют схожую морфологию частиц, которые выглядят как плотные кластеры, состоящие из многочисленных игольчатых кристаллов (рисунок 1), при этом кристаллы Z-23-1 имеют более пластинчатую форму.

ЗД-2-1

Таблица 1 Условия синтеза и характеристики образцов ZSM-23

Образец	Si/Al, моль	Время синтеза, ч	Затравка/SiO_2, мас. %	Топология цеолита (кристалличность, %)	$S_{БЭТ}$, $м^2/г$	Кислотность, ммоль $NH_3/г$
Z-23-1	50	72	4,45	ZSM-23 (55,81 %)	109	0,482
Z-23-2	50	24	3,86	ZSM-23 (40,74 %)	98	0,537
Z-23-3	50	48	3,86	ZSM-23 (48,58 %)	200	0,591
Z-23-4	50	72	2,00	ZSM-23 (62,51 %)	181	0,580
Z-23-5	40	72	2,00	ZSM-5 (100 %)	-	-
Z-23-6	30	72	2,00	ZSM-5 (100 %)	-	-

По совокупности результатов физико-химических анализов был выбран образец с наиболее оптимальными характеристиками ZSM-23-4.

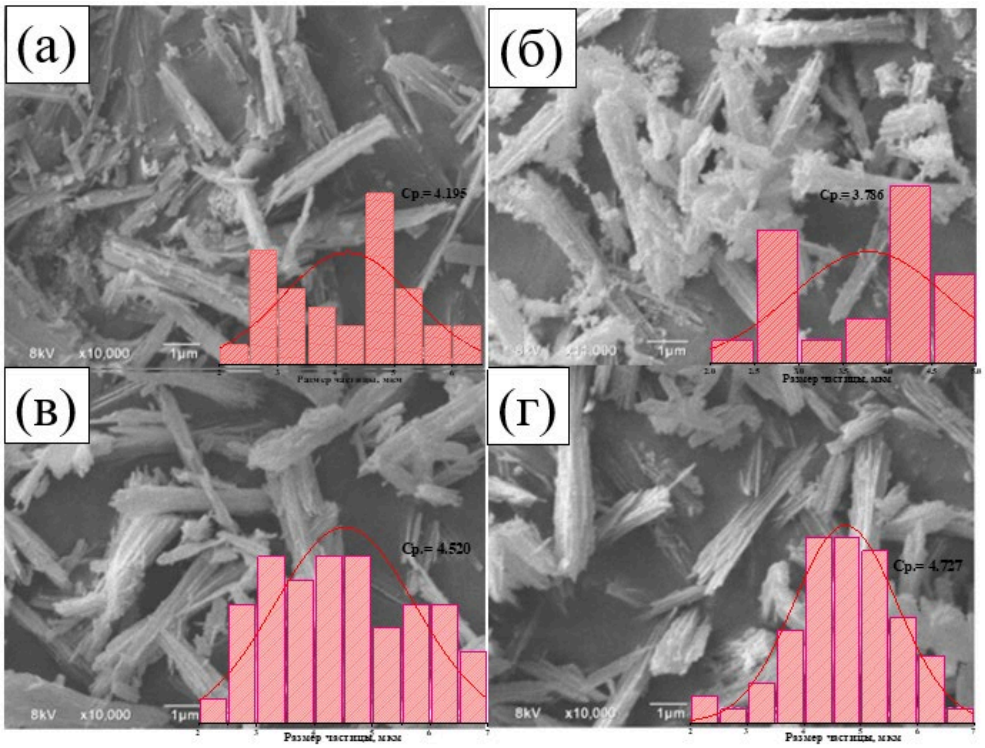


Рисунок 1 СЭМ-изображения приготовленных цеолитов Z-23-1 (а), Z-23-2 (б), Z-23-3 (в), Z-23-4 (г)

Кроме того, был сделан вывод, что для улучшения кислотно-основных свойств цеолитов типа ZSM-23, которые считаются важными характеристиками для катализаторов процесса гидроизомеризации дизельной фракции, синтезированные материалы необходимо в дальнейшем подвергать постсинтетической переработке.

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

Литература:

[1] Aljajan Y. et al. Hydroisomerization Catalysts for High-Quality Diesel Fuel Production //Catalysts. – 2023. – Т. 13. – №. 10. – С. 1363.

[2] Kazakov M. O. et al. Combining USY and ZSM-23 in Pt/zeolite hydrocracking catalyst to produce diesel and lube base oil with improved cold flow properties //Fuel. – 2023. – Т. 344. – С. 128085.

ЗД-2-2

Влияние состава и морфологии пористых ароматических полимеров на поведение каталитических систем в реакциях кросс-сочетания

Бахвалова Е.С., Мавренкова Н.А., Баржеев А.Д., Никошвили Л.Ж.
Тверской государственный технический университет, Тверь, Россия
bakhvalova.es@mail.ru

Область каталитического дизайна привлекает большое внимание исследователей. В частности, перспективным является создание и изучение эффективных инструментов для стабилизации каталитически активных форм палладия, в роли которых хорошо себя зарекомендовали пористые ароматические полимеры [1]. Поиск новых активных и стабильных полимерных катализаторов особенно актуален для процессов кросс-сочетания, широко применяющихся в тонком органическом синтезе.

В рамках данной работы проводилось исследование протекания реакций кросс-сочетания Сузуки, Соногашира и Хека в присутствии новых Pd-содержащих каталитических систем на основе пористых ароматических полимеров, полученных методом одностадийного синтеза [1] с помощью реакции Фриделя-Крафтса с применением в качестве катализатора сшивания безводного хлорида железа или алюминия при варьировании природы растворителя и сшивающего агента. В качестве мономеров использовались различные ароматические соединения как содержащие функциональные группы (нафтол, коричная кислота), так и без функциональных групп (бензол, нафталин, антрацен, фенантрен), а также гетероциклические соединения (карбазол, индол, фенантролин). Варьирование природы мономеров и их соотношения позволило контролировать пористость и относительную гидрофобность полученных полимерных материалов, что в свою очередь оказывало влияние на морфологию и распределение каталитически активной фазы.

В ходе тестирования палладий содержащих полимерных каталитических систем в реакциях кросс-сочетания между различными модельными соединениями было показано, что использование небольших количеств катализаторов (0.2 мольн.% Pd) в среде экологически безопасных растворителей и в отсутствие лигандов и сокатализаторов позволяет обеспечить конверсию арилгалогенидов более 90%. Кроме того, было обнаружено, что каталитическая активность достигает максимума, соответствующего размерам наночастиц Pd порядка 10 нм. При этом стабильность каталитических систем при многократном повторном использовании зависит от относительной гидрофобности полимерного носителя.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 23-29-00604.

Литература:

[1] Tan L., Tan B. // Chem. Soc. Rev. 2017. V. 46. P. 3322-3356.

ЗД-2-3

Исследование динамики систем “кластер-ароматический полимер” в присутствии и отсутствии растворителя

Быков А.В., Демиденко Г.Н.
Тверской государственный технический университет, Тверь, Россия
bykovav@yandex.ru

Металлосодержащие системы, стабилизированные в ароматических полимерных матрицах, широко исследуются как каталитические системы в реакциях жидкофазного гидрирования и окисления различных классов веществ в температурных диапазонах до 300 ^{o}C. Носители на основе ароматических полимерных сеток позволяют формировать в своем объеме небольшие наночастицы с относительно узким распределением по размерам, а сама природа полимерной сетки позволяет предотвращать или значительно препятствовать агрегации частиц активной фазы на основе металлов.

Работа направлена на выявление поведения полимерной матрицы и кластеров металлов в таких системах, а также на кооперативные эффекты, возникающие в таких системах.

В ходе работы методами квантовой химии и молекулярной динамики в широком температурном диапазоне изучено развитие напряжений в сетке полимера с ростом температуры, а также изменение удельной поверхности стирол-дивинилбензольного сополимера и сополимера, содержащего кластеры металлов M_4 – M_{19} для Pd, Ru, Ni, Cu. Изучены стабилизация кластеров полимером и их типичная координация с полимером в зависимости от размера кластера и температуры в плотных и рыхлых областях полимера в присутствии и отсутствии растворителя. А также изучено изменение локальной подвижности цепей полимера сетки в области вокруг кластеров металлов.

В ходе исследования показано, что развивающиеся в сетке с ростом температуры напряжения кластеризуются и вовлекают дивинилбензольные мостики, развитию напряжения дана количественная оценка в зависимости от температуры. Изменение удельной поверхности полимера и полимера, содержащего порядка 1%мас кластеров при изменении температуры не идентичны. Кластеры выступают локальными центрами ригидности такой сетки. Кластеры рутения и палладия имеют большую склонность к равновесной координации большего количества бензольных колец сетки, чем те же кластеры никеля и меди в том же химическом окружении. Природа растворителя мало влияет на смывание кластеров с поверхности полимерной матрицы.

Благодарности: работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант 23-23-00090.

ЗД-2-4

Модифицирование носителя на основе γ-Al_2O_3 малыми добавками Si, B, La и Zr для регулирования кислотности и взаимодействия с активным компонентом Ni(Co)Mo катализаторов

Данилова И.Г., Надеина К.С., Романова Т.С., Ватутина Ю.В., Просвирин И.П., Пахарукова В.П., Герасимов Е.Ю., Климов О.В., Носков А.С.
Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
danig@catalysis.ru

Оксид алюминия является одним из наиболее используемых носителей для гранулированных катализаторов в нефтепереработке. Современные катализаторы обычно легируют добавками, которые изменяют кислотность и текстурные характеристики носителя, и, как следствие, улучшают дисперсность активной сульфидной Ni(Co)MoS фазы и уменьшают взаимодействие носителя с активным компонентом, и т.д. Ранее было показано, что при введении соединения Si в предшественник оксида алюминия [1] и соединений Si или B в формовочную пасту при приготовлении γ-Al_2O_3 носителей [2-3] происходит рост активности NiMo катализаторов в гидроочистке ВГО. Цель данной работы – сравнить влияние как природы модификаторов (Si, B, La и Zr), их концентрации (0.25-2 вес.%), так и способа введения в γ-Al_2O_3 (на стадии синтеза псевдобемита (ПБ) или в формовочную пасту) на текстурные и кислотные характеристики носителя и состояние нанесенного активного компонента.

Гранулированные носители готовили путем экструзии пластичной пасты, состоящей из ПБ и пептизатора – HNO_3 или NH_3, и прокаливали при 550°C. Псевдобемиты и носители (γ-Al_2O_3) были исследованы методами РФА, ПЭМВР, термического анализа, адсорбции N_2, ЯМР и ИК-спектроскопии, в том числе с адсорбцией CO. Состояние активного компонента в оксидной форме исследовали методами ЭСДО и КР-спектроскопии, в сульфидной форме – методами РФЭС и ПЭМВР.

Добавки соединений Si и B оказывают отличающееся влияние на текстуру носителей. Модифицирование Si, независимо от способа введения, приводит к снижению доли мелких пор с $D_{пор}$<7нм и увеличению доли крупных мезопор с $D_{пор}$>13нм в носителе по сравнению с немодифицированным γ-Al_2O_3. Модифицирование B, независимо от способа введения, сопровождается снижением среднего $D_{пор}$. Одновременное введение соединений Si и B на стадии синтеза ПБ (0.5%Si + 1%B) приводит к увеличению Syд. носителя до 303 $м^2/г$ по сравнению с модифицированием только Si (211 $м^2/г$) или только B (262 $м^2/г$). Наибольший $V_{пор}$ носителя (0.8 $см^3/г$) получен при добавлении соединений Si в формовочную пасту. Различия в текстуре носителей является следствием отличающегося взаимодействия соединений B и Si с поверхностью кристаллитов ПБ на стадии его гидротермального синтеза или с поверхностью ПБ в процессе формовки. Обнаружено, что фрагменты прекурсора кремния (-O-Si-CH_3) закрепляются на Al-OH группах на внешней поверхности кристаллитов ПБ, в то время как

борная кислота реагирует с Al-OH группами в межслоевом пространстве ПБ с образованием ортоборатных групп. В носителе атомы B закрепляются в первую очередь на мостиковых Al-O(H)-Al группах на наиболее протяженной грани кристаллитов γ-Al_2O_3, в то время как образование Al–O–Si мостиков происходит преимущественно с участием наиболее реакционно-способных терминальных основных Al-OH групп и координационно-ненасыщенных атомов Al^{3+}. Введение модификаторов оказывает влияние также на размер и параметры ячейки формирующихся кристаллитов ПБ, и гранулированных носителей γ-Al_2O_3.

Добавки соединений B или Si на стадии синтеза ПБ несколько увеличивают кислотность Al-O(H)-Al групп, но формирование умеренно сильных Бренстедовских центров (близких по силе к аморфным алюмосиликатам) происходит только при введении модификаторов в формовочную пасту. Введение Si, La или B приводит к уменьшению плотности Льюисовских кислотных центров (ЛКЦ) по сравнению с немодифицированным γ-Al_2O_3. В первую очередь, за счет снижения концентрации слабых (регулярных) центров. Модифицирование Zr, наоборот, приводит к увеличению плотности ЛКЦ за счет формирования координациционно ненасыщенных центров Zr^{4+} на поверхности γ-Al_2O_3 или агломератов ZrO_x. Ионы La^{3+} формируют слабые ЛКЦ. Введение соединений Si в формовочную пасту, в отличие от добавки на этапе синтеза ПБ, приводит к образованию сильных ЛКЦ, аналогичных алюмосиликатам. Добавки B, независимо от способа введения, сопровождаются формованием ЛКЦ средней силы благодаря образованию соединений бора в тетраэдрической координации.

Известно, в том числе и из наших работ [4], что наиболее реакционно-способные Al-OH группы γ-Al_2O_3 с ν_{OH}=3770-3775 $см^{-1}$ ответственны за взаимодействие активного компонента Ni(Co) катализаторов с носителем. Введение модификаторов при синтезе ПБ уменьшает плотность этих Al-OH-групп в ряду: Al_2O_3 > Al_2O_3+Zr > Al_2O_3+La ≅ Al_2O_3+B >> Al_2O_3+Si. Добавки H_3BO_3 в формовочную пасту оказывают значительно меньшее влияние на концентрацию этих групп, чем при синтезе ПБ. Взаимодействие Ni(Co)Mo прекурсора при нанесении на модифицированные и немодифицированный γ-Al_2O_3 отличается уже на стадии сушки. Содержание активной Ni(Co)MoS фазы возрастает пропорционально уменьшению плотности реакционно-способных терминальных Al-OH-групп носителя, а сильное взаимодействие активных металлов с носителем (образование шпинелей Ni(Co)Al_2O_4) при этом уменьшается.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания ИК СО РАН (проекты FWUR-2024-0032, FWUR-2024-0037).

Литература:

[1] Nadeina K.A., et al. // Appl. Catal. B: Environmental. 2021. V. 280. 119415.
[2] Romanova T.S., et al. // Fuel. 2022. V. 324. 124555.
[3] Vatutina Yu.V., et al. // Catal. Today. 2021. V. 375. P. 377.
[4] Nadeina K.A., et al. // Catal. Today. 2020. V. 353. P. 53.

ЗД-2-5

Нанодисперсные катализаторы Ag/CeO_2: влияние химической предыстории CeO_2, структура и каталитическая активность в реакции окисления CO

Либерман Е.Ю.[1], Суворова Е.И.[2], Васильков А.Ю.[3], Воронова А.А.[1], Переяславцев А.Ю.[4], Конькова Т.В.[1]

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

2 – Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН – НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия

3 – Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Москва, Россия

4 – Всероссийский НИИ автоматики им. Н.Л. Духова, Москва, Россия

liberman.e.i@muctr.ru

Синтезированы катализаторы Ag/CeO_2 окисления CO, в которых в качестве носителя применяли высокодисперсный диоксид церия, полученный осаждением ионов Ce^{+3} осадителями различной химической природы: NH_4OH, $(NH_4)_2CO_3$ и $H_2C_2O_4$ с последующим прокаливанием при температуре 500°C в течение 2 часов в окислительной атмосфере. Образцы исследовали методами рентгенофлуоресцентной спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновского микроанализа, низкотемпературной адсорбции азота и газовой хроматографии. В зависимости от выбранного осадителя агрегаты наночастиц CeO_2 имеют различную морфологию: сферическую при использовании NH_4OH и пластинчатую - при $(NH_4)_2CO_3$ и $H_2C_2O_4$. Синтезированные материалы имеют мезопористую структуру. Наиболее высокими значениями удельной поверхности и суммарной пористости обладает образец CeO_{2carb}, полученный с применением $(NH_4)_2CO_3$: $S_{уд}$ - 81 м^2/г, V_Σ – 0.14 мл/г.

Нанесение Ag на поверхность наночастиц CeO_2 проводили, пропитывая образец Ag-содержащим органозолем, полученным методом металло–парового синтеза. Содержание Ag в катализаторах, по данным РФЭС, составляет 0.2–0.3 вес.%, размер частиц Ag в CeO_2-катализаторе находится в интервале 20 – 80 нм. После импрегнирования наблюдаются незначительные изменения величин текстурных характеристик для образцов Ag/CeO_{2hydr} и Ag/CeO_{2oxal}, в то время как для Ag/CeO_{2carb} характерно резкое снижение удельной поверхности до 43 м^2/г. Это, по-видимому, обусловлено низкой термической стабильностью образца и спеканием самых маленьких частиц CeO_2, вызванным термической обработкой образца при 400°C перед проведением каталитических испытаний. Каталитическая активность образцов в реакции окисления CO уменьшается в ряду $Ag/CeO_{2carb} > Ag/CeO_{2oxal} > Ag/CeO_{2hydr}$. Для катализаторов Ag/CeO_{2carb} и Ag/CeO_{2oxal} характерно наличие слабосвязанных форм поверхностного кислорода, что может быть причиной проявления более высокой каталитической активности. Образец Ag/CeO_{2oxal} продемонстрировал высокую каталитическую активность и стабильную работу в течение 10 циклов.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования, контракт No. 075-00277-24-00 и FSSM-2023-0004, и НИЦ «Курчатовский институт».

ЗД-2-6

Активные угли на основе фурфурола – новые перспективные носители каталитических добавок

Мухин В.М.[1], Каменер О.Е.[1], Яшина Н.И.[1], Киселев В.Г.[2], Фролов Г.А[3]
1 – АО «ЭНПО «Неорганика», Электросталь, Россия
2 – ВА РХБЗ МО РФ, Кострома, Россия
3 – НИТУ МИСИС, Москва, Россия

Активные угли широко применяются в качестве носителей катализаторов. Однако, большинство промышленных активных углей характеризуются низкой механической прочностью 60-75 %, значительным содержанием зольных примесей (5-20 масс. %) и слаборазвитой мезопористой структурой. Эти факторы не позволяют получать высокоселективные катализаторы, особенно для работы при жестких режимах эксплуатации в движущихся и псевдоожиженных слоях.

Широкое применение минеральных носителей каталитических добавок было обусловлено тем, что в период интенсивного внедрения катализа в промышленность (особенно нефте- и газопереработку) они имели более высокую прочность и могли подвергаться регенерации.

Чтобы расширить области применения активных углей как носителей катализаторов нужны разработки беззольных углеродных адсорбентов с существенно повышенными прочностными свойствами и развитой мезопористой структурой.

В АО «ЭНПО «Неорганика» разработана технология получения активного угля на основе сополимера фурфурола и эпоксидной смолы при использовании в качестве катализатора поликонденсации серной кислоты. Фурфурол, эпоксидную смолу и серную кислоту смешивали в смесителе, объем которого подбирали так, чтобы время пребывания в нем смеси не превышало времени ее желатинизации. Частично осмоленная в смесителе композиция самотеком поступала в распределитель, из фильер которого вытекала в виде струй в слой горячего масла, где они, в зависимости от его вязкости, дробились на капли нужного диаметра. Окончательное осмоление и термоотверждение продукта в реакторе происходило за 15-16 с. Из реактора продукт непрерывно поступал в накопитель, после заполнения которого направлялся на центрифугирование. Отделенный на центрифуге от масла продукт, представлявший собой сфероидальные зерна размером 1-3 мм, направляли на термообработку.

Полученные зерна подвергали карбонизации во вращающейся электропечи со скоростью нагрева 10 °С/мин и активировали термообработанный продукт смесью паров воды и диоксида углерода (соотношение 3:1) также во вращающейся электропечи при температуре 850-870 °С до развития суммарной пористости 1,0-1,1 см^3/г [1].

Полученный активный уголь марки ФАС (ТУ 9318-164-04838763-2003) имел механическую прочность при истирании по ГОСТ 16188-70 98,8-100 %, а механическую

прочность на раздавливание 7000-7500 кг/см^2, что существенно выше прочности при истирании минеральных носителей (которая составляет у них 80-85 %) при объеме мезопор у данного активного угля 0,50-0,53 см^3/г и содержании золы менее 0,1 % масс.

Известно, что каталитические добавки располагаются на поверхности макро- и мезопор, причем, чем более развит объем мезопор, тем больший процент каталитических добавок любого молекулярного размера может быть нанесен на носитель.

Идея повышения объема мезопор была реализована нами путем применения технологии блочной полимеризации указанного выше сырья. Быструю полимеризацию реакционной смеси (фурфурол, эпоксидная смола, серная кислота) осуществляли в противне из нержавеющей стали. Полученную твердую композицию выдерживали в сушильном шкафу при температуре 70 °С в течение 2-х часов, после чего выдрабливали фракцию зерен размером 1-3 мм, которую карбонизовали в ретортной печи, а затем активировали водяным паром при температуре 850 °С до развития суммарной пористости 1,0 см^3/г. Полученный активный уголь марки ФАД имел механическую прочность 91-92 % и, что особенно важно, сильно развитый объем мезопор 0,6-0,8 см^3/г.

Таким образом, в результате выполненных исследований удалось получить перспективный носитель каталитических добавок с высокоразвитой мезопористой структурой, высокой прочностью, низким содержанием золы и способностью к многократной парогазовой регенерации [2].

Такие технические характеристики нового носителя катализаторов делают его перспективным носителем каталитических добавок платино-палладиевой группы, группы переходных металлов и органических катализаторов, что позволит существенно повысить эффективность осуществляемых каталитических процессов.

Литература:

[1] Гурьянов В.В., Мухин В.М., Курилкин А.А. Разработка беззольных высокопрочных сферических углеродных носителей катализаторов // Катализ в промышленности. 2012. Т.2. С. 41-48.

[2] Мокшаев А.Н., Мухин В.М., Филимонов С.Н. Реактивация отработанных активных углей в газодобывающей промышленности // Нефть Газ Экспозиция. 2016. Т. 4. С. 68-70.

ЗД-2-7

Каталитические явления, сопровождающие синтез сложнооксидных материалов в реакциях горения нитрат-органических прекурсоров

Остроушко А.А., Пермякова А.Е., Гагарин И.Д., Жуланова Т.Ю., Русских О.В.
Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия
alexander.ostroushko@urfu.ru

Процессы получения широкого круга полифункциональных сложнооксидных материалов из нитрат-органических композиций сопровождаются каталитическими явлениями [1]. К вышеназванным материалам относятся, в частности, сложные оксиды со структурой перовскита (допированные манганиты и пр.), гексаферриты бария и стронция, замещенный диоксид церия и многие другие. Ионы переходных металлов, имеющих переменную степень окисления (*CO*), катализируют окислительно-восстановительные взаимодействия между нитратной частью прекурсора и его органическими компонентами, начиная в некоторых случаях уже с исходных растворов, промежуточных нитрат-органических пленок, и кончая собственно процессами горения композиций и синтеза сложнооксидного продукта. Одним из важных процессов, влияющих на морфологию частиц и свойства (в частности, магнитные) получаемых материалов, является генерирование в прекурсорах электрических зарядов высокой плотности [2, 3]. Положительные или отрицательные заряды генерируются за счет возникновения и удаления в газовую среду заряженных молекулярных группировок разной природы: отрицательно ионизированные молекулы воды или карбонатоподобные группировки, положительные NO^+ группы и др. Разность потенциалов земля – прекурсор достигает сотен вольт (по измерителю параметров электростатического поля ИПЭП-1). В сочетании с воздействием внешних электромагнитных полей генерирование зарядов в т.ч. за счет суперпозиции взаимного электростатического отталкивания и сил магнитного взаимодействия между частицами материала позволяет регулировать температуру спекания сложных оксидов, изменяя ее на 250-300 градусов. Возможно также получение высококоэрцитивных сложнооксидных материалов, основанное на синтезе протяженных ансамблей наночастиц [4, 5].

Исследования, проводимые в последнее время, показывают, что генерирование зарядов в прекурсорах помимо прочих условий обусловлено каталитическим воздействием ионов металлов, достаточно легко и обратимо изменяющих свою *CO*. Ионы таких металлов, по-видимому, наряду с активным кислородом служат основными каталитическими центрами, обеспечивающими эмиссию электронов с поверхности синтезируемых наночастиц или напротив акцептирование электронов от выделяющихся молекулярных группировок. К таким ионам или парам ион/металл относятся железо, марганец, кобальт, медь, церий, молибден, ванадий, серебро и пр. *CO* ионов металлов изменяется как при переходе их из раствора в состав сложного оксида, так и подвержена обратимому изменению в большую или меньшую сторону в его составе. Так ионы меди,

марганца, кобальта существуют в растворах преимущественно в *CO* 2+, а в сложных оксидах могут иметь *CO* 3+ и 4+.

Одним из подтверждений каталитического воздействия ионов металлов на окислительно-восстановительные процессы является, например, то, что в пленочных прекурсорах для получения гексаферрита стронция (структура типа магнетоплюмбита), содержащих поливиниловый спирт, наблюдается “холодное” горение – окисление органического компонента при комнатной температуре [4] с самопроизвольным диспергированием приготовленных нитрат-органических композиций. Тогда как в прекурсорах, включающих глицин, подобного не происходит, поскольку комплексообразование глицина с железом снижает разность потенциалов в паре Fe2+/Fe3+. Использование глицин-нитратных прекурсоров дает возможность получения волокнистых структур миллиметрового и сантиметрового размерного диапазона [4[.

К позитивным моментам проявления каталитических процессов при синтезе сложных оксидов относится возможность снижения при горении композиций в несколько раз выбросов таких токсичных веществ, как монооксид углерода, оксиды азота. Это достигается путем введения в прекурсор перед инициированием его горения относительно небольшого количества (порядка 10 % по массе) готового сложнооксидного порошка того же состава, обеспечивающего каталитическое окислительно-восстановительное обезвреживание указанных соединений с получением CO_2 и азота. Подобный процесс реализован, например, при синтезе гексаферрита стронция, допированного лантаном и кобальтом $Sr_{0.8}La_{0.2}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{12}$, диоксида церия с введением оксида никеля (валовый состав $Ce_{0.7}Ni_{0.3}O_2$), манганитов лантана-натрия, лантана-стронция и т.п. [6], он пригоден, по-видимому, практически для любых сложнооксидных систем, включающих ионы металлов с переменной *CO*. Введение готового порошка приводит также за счет его каталитического воздействия к снижению энергозатрат и времени, необходимых для инициирования горения.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке по Государственному заданию Министерства науки и высшего образования РФ, проект FEUZ-2023-0016.

Литература:

[1] Ostroushko A.A. // Inorg. Mat. 2004. V.40. №3. P. 259-263.
[2] Ostroushko A.A., Maksimchuk T.Y., Permyakova A.E. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V.67. №6. P. 799-809.
[3] Ostroushko A.A., Russkikh O.V., Maksimchuk T.Y. // Ceram. Int. 2021. V.47. №15. P. 21905-21914.
[4] Остроушко А.А., Тонкушина М.О., Жуланова Т.Ю. и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2023. №15. С. 1017-1028.
[5] Ostroushko A.A., Gagarin I. D., Kudyukov E. V. et al. // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2023. V.14. №5. P. 571-583.
[6] Остроушко А.А., Пермякова А.Е., Русских О.В. // Заявка на изобретение №.2023131338. 30.11.2023.

ЗД-2-8

Влияние свойств гидроксидов алюминия на активность катализаторов риформинга со стационарным слоем

Пугачев Н., Баканев И.А., Рыбянец Е.А., Зубаиров Р.М., Петрова Е.Г., Заглядова С.В., Фадеев В.В.
ООО «РН-ЦИР»
N_Pugachev@rdc.rosneft.ru

Изучена зависимость активности катализаторов риформинга от свойств гидроксидов алюминия (ГА), используемых для их приготовления. В исследованиях использовали коммерчески доступные ГА – псевдобемиты различного генезиса. Их физико-химические свойства находились в следующих диапазонах значений: удельная поверхность – от 190 до 310 м^2/г; объём пор – от 0,4 до 1,3 см^3/г, средний диаметр пор – от 62 до 160 Å, насыпной вес – от 0,4 до 0,9 г/см^3, температура перехода гидроксида в оксид от 330 до 421 °С, содержание оксида натрия – от 0,002 до 0,075 % масс.; содержание оксида железа – от 0,002 до 0,029 % масс.

Из ГА были синтезированы носители и катализаторы риформинга со стационарным слоем по одинаковой методике. Содержание платины и рения в катализаторах составляло по 0,3 % масс. В качестве промотора выступал индий, который вносили методом пропитки.

Активность катализаторов оценивали в процессе риформинга на реальном сырье по температуре получения риформата с октановым числом (ОЧИ) 98 пунктов, определяемым расчетным исследовательским методом. На рис. 1 показана зависимость активности катализаторов от суммарного содержания оксидов натрия и железа в катализаторах.

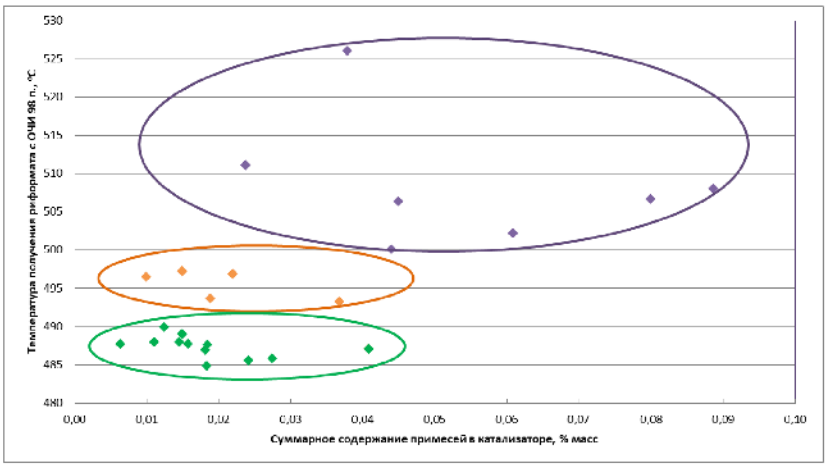


Рис. 1. Активность катализаторов с различным суммарным содержанием оксидов натрия и железа.

Катализаторы можно разделить на три группы (рис. 1) по температурам получения риформата с ОЧИ 98 п: 1) до 490 °С; 2) от 490 до 500 °С и 3) выше 500 °С. Внутри этих групп не наблюдается влияния содержания примесей на активность.

На рис. 2 показаны зависимости активности катализаторов от их насыпного веса. Здесь также прослеживаются аналогичные группы катализаторов, причем внутри

каждой из групп активность практически не зависит от насыпного веса в интервале значений 0,6 – 0,8 г/см^3. Несколько катализаторов с низкой активностью и насыпным весом ниже 0,6 г/см^3 были исключены из дальнейшего рассмотрения.

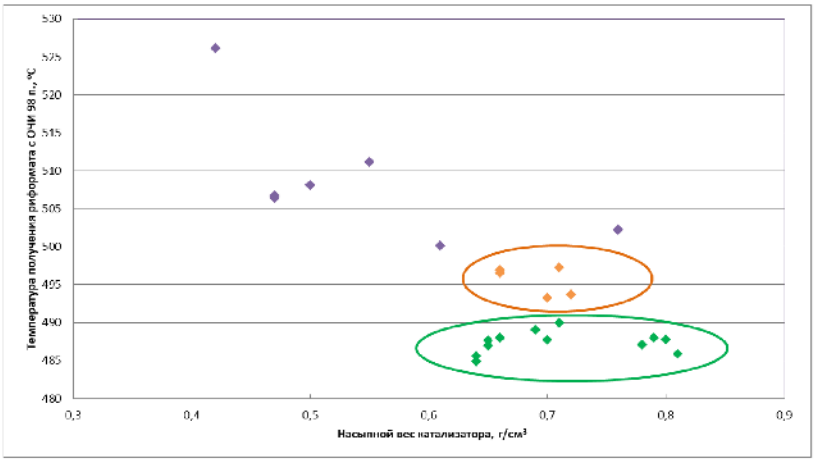


Рис. 2. Активность катализаторов в зависимости от их насыпного веса.

Для исследованных ГА были определены температуры фазовых переходов в оксид алюминия. Было обнаружено, что активность катализаторов, приготовленных из изученных ГА, коррелирует с данным параметром (рис. 3). В основном, чем выше температура фазового перехода ГА, тем выше активность катализатора, приготовленного на его основе.

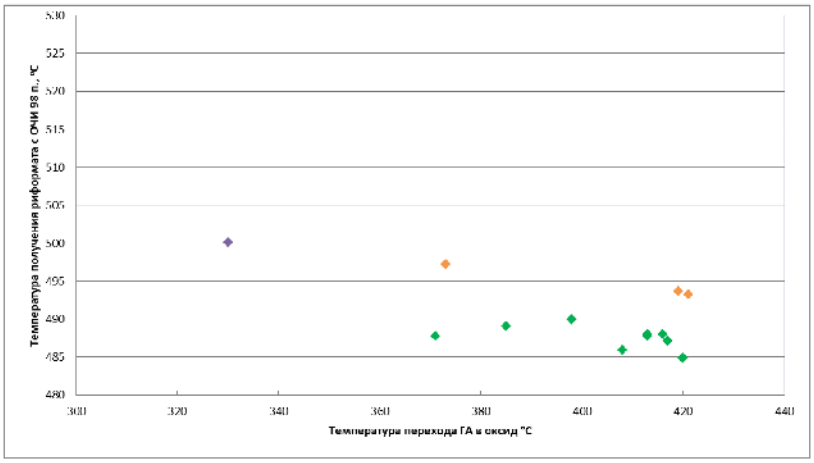


Рис. 3. Зависимость активности катализаторов от температуры перехода ГА в оксид алюминия.

Температура перехода ГА в оксид связана с его фазовым составом – количеством аморфной фазы, степенью окристаллизованности псевдобемита. По результатам проведенных исследований данный показатель представляется наиболее значимым. Для синтеза высокоактивных катализаторов риформинга следует использовать ГА с температурами перехода в оксид алюминия выше 370 °С и суммарным содержанием оксидов натрия и железа не более 0,04 % масс.

ЗД-2-9

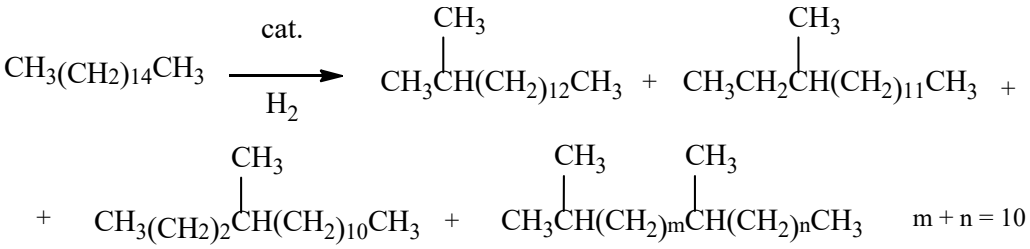
Получение и каталитическая активность силикоалюмофосфатов с различным содержанием кремния

Баулин О.А., Аглиуллин М.Р., Раскильдина Г.З., Ахметов А.Ф.
Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия
E-mail докладчика

Из реакционных гелей состава $1.0Al_2O_3:1.0P_2O_5:(0;0.2;0.5)SiO_2:1.0$(Темплат):$45H_2O$ были приготовлены по известной технологии [1,2] кристаллические порошки с соотношением SiO_2/Al_2O_3 от 0.1 до 0.5 (SAPO-11.01 и SAPO-11.05 соответственно). Из геля, не содержащего кремний, был получен катализатор AlPO-11. На эти молекулярные сита было нанесено 0.5%масс. Pt по методике [3], что позволило получить соответствующие катализаторы Pt/SAPO-11-0.1 и Pt/SAPO-11-0.5. Была определена пористая структура полученных катализаторов и проведена оценка их кислотных свойств методом термопрограммируемой десорбции аммиака и пиридина.

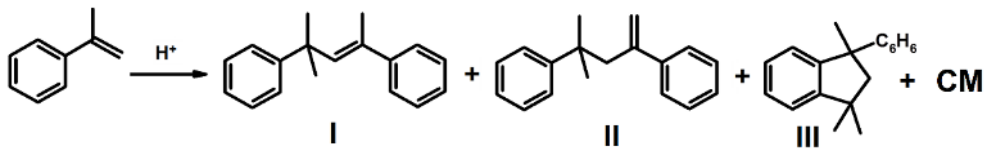
Катализаторы, содержащие платину, использовали в процессе гидроизомеризации цетана (*н*-гексадекан, н-$C_{16}H_{34}$, 99%) в проточном реакторе при 280-350°С в 12-тикратном мольном избытке водорода под давлением 3.0 Мпа.

Установлено, что в продуктах реакций, главным образом, присутствуют метилпентадеканы.



Лучшие результаты (конверсия 90-94%, суммарная селективность по изогексадеканам более 70%) получены при использовании Pt/SAPO-11-0.1. На цеолите, не содержащем кремний, Pt/AlPO-11 гидроизомеризация не наблюдается.

Не содержащие платину молекулярные сита SAPO-11 и AlPO-11 были использованы в известном процессе олигомеризации α-метилстирола [4]. Мы установили, что катализаторы SAPO-11 стимулируют преимущественное образование димеров линейного и циклического строения.



У цеолита AlPO-11, не содержащего кремний, каталитическая активность отсутствует. Очевидно, это связано с тем, что на его поверхности отсутствуют кислотные центры.

Таблица 1. Каталитическая олигомеризация α-метилстирола в присутствии кристаллических силикоалюмофосфатов, 30 °С, 3ч.

Катализатор	$X_{а\text{-}мс}$, %	S_{I}, %	S_{II}, %	S_{III}, %	$S_{см}$, %
AlPO-11-0	0	0	0	0	0
SAPO-11-0.1	61	17	54	25	4
SAPO-11-0.5	95	9	56	29	6

Условные обозначения: $X_{а\text{-}мс}$ – Конверсия а-метилстирола; S_{I} – Селективность по линейному димеру I; S_{I} - Селективность по линейному димеру II; S_{III} - Селективность по циклическому димеру II; $S_{см}$ - Селективность по смолам.

В целом, катализаторы SAPO могут быть успешно использованы в ряде ключевых процессов нефтехимии.

Литература:

[1] Agliullin M.R., Cherepanova S.V., Fayzullina Z.R., Serebrennikov D.V., Khalilov L.M., Prosochkina T.R., Kutepov B.I. // Gels. 2023. 9:123.
[2] Agliullin M.R., Arzumanov S.S., Gerasimov E. Y., Grigorieva N.G., Bikbaeva V.R., Serebrennikov D.V., Khalilov L.M., Kutepov B.I. // Cryst.Eng.Comm. 2023. Vol. 25. P. 3096-3107.
[3] Agliullin, M.R., Serebrennikov, D.V., Khazipova, A.N. et al. Pet. Chem. 2023. Vol. 63, P. 1087–1096.
[4] Grigor'eva N.G., Paukshtis E.A., Kutepov B. I., Galyautdinova R.R., Dzhemilev U.M. // Petroleum Chemistry. 2006. V. 5 P. 332-337.

ЗД-2-10

Исследование ингибиторно-бактерицидных свойств соединений, полученных взаимодействием этилендиаминтетрауксусной кислоты с пропиламином в мольном соотношении 1:2

Исмаилов Т.А., Фархадова Р.М., Асадова С.Б., Тахирова Ф.Ф., Гафарова М.Е., Ализаде Р.А., Алиев Т.С.
Институт нефтехимических процессов имени академика Ю.Х. Мамедалиева, Баку, Азербайджан
rehime.ferhadova@mail.ru

80% коррозионных повреждений в нефтяной промышленности вызвано сульфатредуцирующими бактериями. Наиболее активными коррозионными веществами являются тионовые и нитрифицирующие бактерии, создающие кислую агрессивную среду, сульфатредуцирующие бактерии, являющиеся основными агентами анаэробной биокоррозии, и гетеротрофные микроорганизмы, продуцирующие коррозионные метаболиты (NH_3, CO_2, H_2S, органические кислоты) [1, 2]. Источником серы, вероятно, является сероводород, образующийся в результате деятельности сульфатредуцирующих бактерий в сырой нефти [3,4]. Одним из эффективных методов борьбы с микробиологическим загрязнением является применение бактерицидных ингибиторов для защиты нефтепромыслов и земляного оборудования от внутренней коррозии.

Научно-исследовательские работы в этом направлении уже давно ведутся в Институте нефтехимических процессов имени Й.Мамедалиева. В лаборатории синтезированы амиды на основе этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТУК) и пропиламина (ПА), а соли Na+ и K+ получены взаимодействием с основаниямию Синтез амидов проводился при температуре 120-150^oC в мольном соотношении ЭДТУК:амин 1:2. ИК-спектр синтезированных амидов записан на ИК-Фурье-спектрофотометре ALPHA фирмы BRUKER, Германия, и его структура подтверждена исследованием.

Затем синтезированные пропиламиды ЭДТУК подвергали взаимодействию со щелочами NaOH и KOH при комнатной температуре и получали Na+ и K+ соли амидов ЭДЦТ. Приготовлены 10%-ные водные растворы солей и изучены их физико-химические свойства.

В дальнейшем по известному методу было проведено влияние синтезированного вещества на жизнедеятельность СРБ, рассчитан бактерицидный эффект и проведено сравнение с ингибиторами-бактерицидами ИНКОР ГАЗ-11 и ИНКОР ГАЗ-28 ТД, применяемыми в промышленных масштабах. Полученные результаты приведены в таблице 2.

Таблица 1

Результаты концентрационно-зависимого бактерицидного действия растворов, приготовленных на основе солей синтезированных амидов в мольном соотношении ЭДТУК и пропиламина 1:2.

Названия веществ	Плотность вещества, С мг/л	Количество бактерий (количество клеток/мл)	Содержание H_2S мг/л	Бактерицидный эффект, Z-%
1	2	3	4	5
Процентный раствор Na соли синтезированного амида в мольном соотношении 1:2.	100	10^1	20.4	94.5
	200	-	-	100
	300	-	-	100
Процентный раствор синтезированной К соли амида в мольном соотношении 1:2.	100	10^1	17.5	95.3
	200	-	-	100
	300	-	-	100
ИНКОР ГАЗ-11 ТНТ	250	10^7	276	35
	500	10^6	250	41
	1000	10^3	119	72
ИНКОР ГАЗ-28 ТД	250	10^7	306	28
	500	10^6	260	38
	1000	10^3	127	70
Контрол-I Количество H_2S в среде без SRB	24 мг/л			
Контроль-II Количество H_2S в среде с SRB	375 мг/л			
Контроль-III Количество бактерий на питательной среде	108 клеток/мл			

Как видно из таблицы, синтезированные вещества оказывали 96-100% бактерицидное действие в среде с 375 мг/л H2S, а зарубежные реагенты - 28-72% биоцидное действие.

В результате проведенных исследований установлено, что соли Na и K синтезированных амидов полностью останавливают жизнедеятельность сульфатредуцирующих бактерий при более низких концентрациях, в отличие от внешних ингибиторов, взятых для сравнения.

Литература:

[1] Постгейт-м, Кэмпбелл Л.Л. Классификация Desulfovibrio с видов неспорулирующих сульфатредуцирующих бактерий// 1966, Т. 30, № 4, С. 732-738

[2] Попода Л.Т., Грета А.С., Латинво Г.К. Проблемы коррозии при добыче нефти и газа и их смягчение// Международный журнал промышленной химии, 2013, Т. 4. С. 1-15.

[3] Зенглер, К. Центральная роль клетки в микробной экологии. // Microbiol Mol Biol. 2009, 73(4), С. 712-729.

[4] Уолтер В., Силдатк К., Хаусманн Р. Концепции скрининга для выделения микроорганизмов, продуцирующих биосурфактанты //Биосурфактанты. Нью-Йорк, 2010, С. 1-13.

ЗД-2-11

Способы приготовления катализаторов на основе одноцентровых атомов палладия, нанесенных на гамма-оксид алюминия, для парциального окисления пропана

Чепайкин Е.Г.[1], Менчикова Г.Н.[1], Джусупкалиева Р.И.[2], Ткаченко О.П.[3], Кустов Л.М.[3], Ковалев И.Д.[1], Помогайло С.И.[1]

1 – Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН, Черноголовка, Россия

2 – Западно-Казахстанский аграрно-технический университет им. Жангир хана, Уральск, Республика Казахстан

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

echep@ism.ac.ru

Окисление алканов природного и попутного нефтяного газов в мягких условиях для получения важнейших продуктов нефтехимической промышленности является современной актуальной проблемой. Среди гетерогенных катализаторов особое внимание исследователей направлено на разработку методов синтеза и изучение структуры одноцентровых катализаторов, в которых, активные центры состоят из одинакового количества атомов и имеют аналогичную структуру и пространственно изолированы друг от друга [1, 2]. Одним из таких методов является приготовление катализаторов, содержащих наноразмерные изолированные центры активного металла. Ранее мы получили такого типа катализаторы путем нанесения комплексов палладия с ализарином на γ-Al_2O_3 [3]. Нами проведено расширение круга гетерогенных катализаторов с изолированными центрами палладия.

Нами разработаны методы синтеза комплексов Pd с диметилглиоксимом или бензонитрилом, их нанесение на γ-Al_2O_3 и последующее получение гетерогенных одноцентровых катализаторов, и исследованы каталитические свойства в парциальном окислении пропана.

Первый способ заключается в получении комплекса палладия с диметилглиоксимом непосредственно на поверхности γ-Al_2O_3. Затем проводили гидрогенолиз полученного комплекса и отмывание выделившегося диметилглиоксима. Восстановлением Pd водородом при повышенной температуре получали катализатор Pd/γ-Al_2O_3(DMGO).

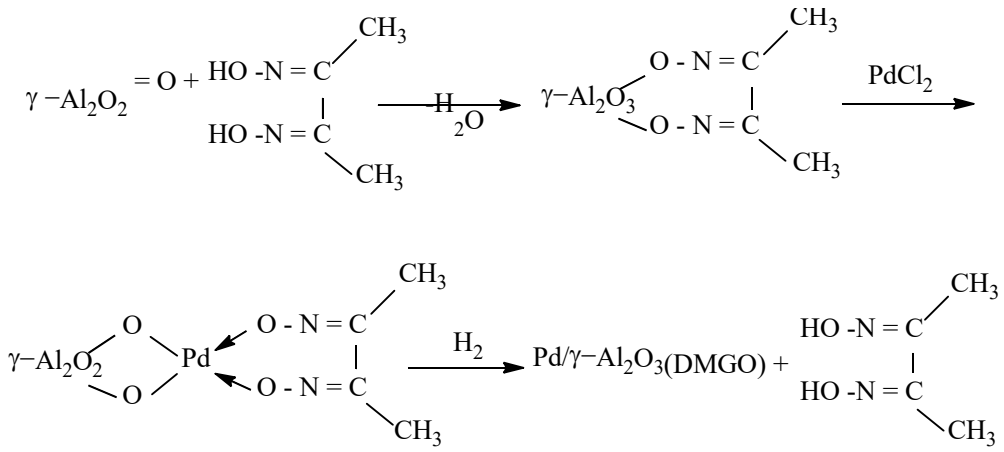


Рис. 1. Схема получения катализатора Pd/γ-Al₂O₃(DMGO)

При втором способе заранее полученный комплекс дихлорпалладийбис-(бензонитрил) наносили на γ-Al_2O_3 с последующим восстановлением Pd в токе водорода и получением катализатора Pd/γ-Al_2O_3(PhCN).

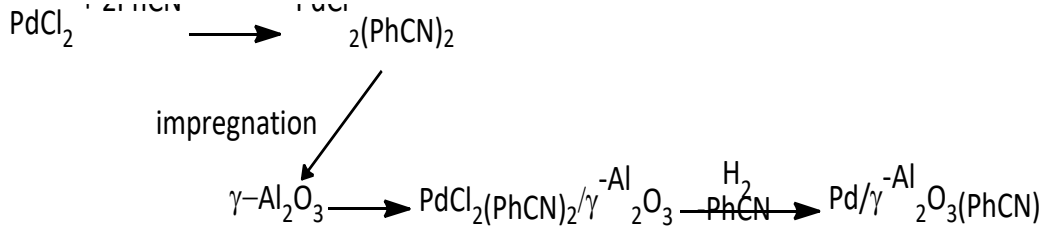


Рис.2. Схема приготовления катализатора Pd/γ-Al₂O₃(PhCN)

Полученные катализаторы проявляли активность в парциальном окислении пропана молекулярным кислородом в присутствии водорода, причем Pd/γ-Al_2O_3(DMGO) обладал большей активностью, чем Pd/γ-Al_2O_3(PhCN). С помощью DRIFTS показано, что в катализаторах присутствуют изолированные центры палладия, которые являются каталитически активными.

Благодарности: Д.Р.И. благодарна финансовой поддержке по программе научной стажировки «500 ученых» Республики Казахстан.

Литература:

[1] Чепайкин Е.Г., Менчикова Г.Н., Помогайло С.И., Ткаченко О.П., Кустов Л.М. // Нефтехимия. 2023. Т. 63. № 2. С. 262–267.
[2] Колесниченко Н.В., Ежова Н.Н., Снатенкова Ю.М. // Успехи химии. 2023. Т.92. № 5. RCR5079.
[3] Машковский И.С., Марков П.В., Рассолов А.В., Патиль Е.Д., Стахеев А.Ю. // Успехи химии. 2023. Т. 92. № 8. RCR5087.

ЗД-2-12

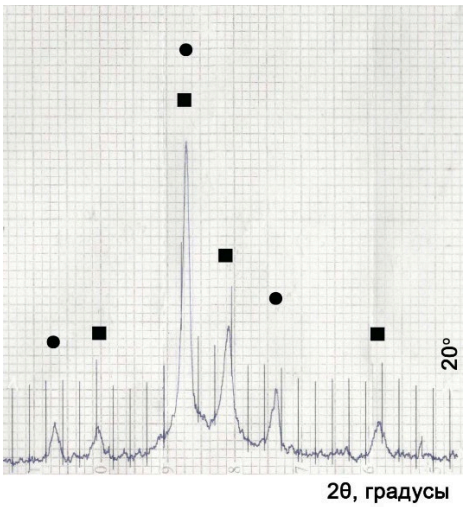
Особенности оксалатной технологии при получении СТК

Шаркина В.И., Серегина Л.К., Волченкова С.А., Дульнев А.В.
«НИАП КАТАЛИЗАТОР» Новомосковск, Россия
vesat@yandex.ru

Промышленное производство среднетемпературного катализатора конверсии монооксида углерода (СТК), как правило, основано на соосаждении прекурсора из нитратных или сульфатных солей железа. Использование других прекурсоров, например, оксалата железа приводит к значительному увеличению стоимости катализатора. Но применение оксалата в процессе получения СТК обладает рядом преимуществ: возможностью выделения целевых элементов с максимальной полнотой, минимизации процессов образования сточных вод, использование недорогих и доступных реагентов, реализация процесса в аппаратах простой конструкции [1].

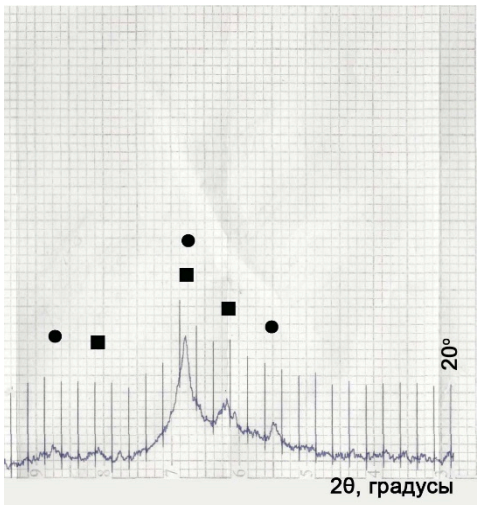
Цель работы получение катализатора СТК с использованием оксалата железа, полученного по простой доступной технологии-методом смешения исходных соединений: щавелевой кислоты, оксида железа, соединений меди и хрома. При взаимодействии Fe_2O_3 и $C_2H_2O_4$ при найденных оптимальных условиях получен оксалат 3-валентного железа (ОКЖ-3), который по данным рентгенофазового анализа соответствует коммерческому оксалату формулы $Fe_2(C_2O_4)_3 \cdot 4H_2O$, детально изученного в работе [2]. Процесс термического разложения по данным ДТА обоих образцов идентичен и выражен эндоэффектами обусловленными выделением воды (максимумом при 185 ^oC) и разложением оксалатной группы при 242 ^{o} С и 368 ^oC.

Известно, что при исследовании термолиза оксалатов железа оксиды железа получаемые в результате данного процесса характеризуются высокими дисперсностью, удельной поверхностью и хорошей каталитической активностью. Фазовым составом продуктов разложения можно варьировать за счет подбора температуры, длительности, среды [3.] Для подтверждения были приготовлены как отдельно ОКЖ-3, так и образцы СТК, содержащие ОКЖ-3, соединения хрома и меди по составу соответствующему промышленному СТК. Прокаливая оксалаты и образцы при различных температуре и длительности, было выявлено, что оптимальной температурой термообработки является 360^oC. На рис 1 приведены фрагменты рентгенограмм оксидов железа после термообработки в окислительной среде при 360 ^0C коммерческого ОКЖ-3 (рис.1а) и ОКЖ-3, полученного в нашей работе (рис.1б). Видно, что при этой температуре образуются оксиды железа различной валентности- Fe_2O_3 и Fe_3O_4 более дисперсные в нашем случае, чем при термолизе коммерческого оксалата.



● – *Fe3O4,* ■ – *Fe2O3*

Рис. 1а – Фазовый состав прокаленного при 360 0С коммерческого ОКЖ-3.



● – *Fe3O4,* ■ – *Fe2O3*

Рис. 1б –Фазовый состав прокаленного при 360 0С полученного в работе ОКЖ-3.

Прокаливая образцы СТК при360^{o}С, были также выявлены оксиды железа различной валентности, соединений меди и хрома на рентгенограмме не присутствуют, что может свидетельствовать об образовании твердых растворов и не противоречит многочисленным литературным данным. Активность образца с высокими удельной поверхностью (140м^2/г) и дисперсностью Fe_2O_3 (порядка 80 Å) при испытании при 350^{o}С показала результаты на одном уровне (степень превращения СО-0,8) с промышленным катализатором, полученным методом соосаждения.

Таким образом, показана возможность получения катализатора СТК с достаточной каталитической активностью при использовании промышленного не активного оксида железа путем смешения его с активирующими добавками и прокаливания при определенных условиях. Данная технология является простой и доступной в плане использования сырья и оборудования, и благоприятной с экологической точки зрения.

Литература:

[1] В. А. Матюха, А.Н. Жиганов Оксалаты s- и p-элементов (синтез, кристаллическая и молекулярная структура, термолиз), − М.: НИЯУ МИФИ, 2018. – 368 с.

[2] П. Ю Тяпкин. Нанокомпозиты на основе оксидов железа, синтезированных в порах мезопористого диоксида углерода. Автореферат на соискание ученой степени кандидата технических наук. Новосибирск-2018.

[3] Hermankova P., Hermanek M., Zboril R. Thermal decomposition of ferric oxalate tetrahydrate in oxidative and inert atmospheres: the role of ferrous oxalate as an intermediate // Eur. J. Inorg. Chem. 2010. V. 2010. P. 1110–1118.

ЗД-2-13

Влияние текстурных характеристик носителя на активность Cr-содержащих катализаторов в реакции дегидрирования пропана с участием CO_2

Тедеева М.А.[1,2], Машкин М.Ю.[1,2], Прибытков П.В.[1,2]
1 – МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия
2 – Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия
maritedeeva@mail.ru

Вовлечение CO_2 в химический процесс является одним из актуальных задач современной химической промышленности. Одним из перспективных способов утилизации углекислого газа является его использование в качестве мягкого окислителя в процессе дегидрирования пропана в пропилен, который является исходным сырьем для получения полипропилена, акриловой кислоты, акрилонитрила, окиси пропилена, кумола, полиакрилонитрила и др. Для проведения окислительного дегидрирования пропана в присутствии диоксида углерода необходимы катализаторы, способные эффективно и селективно активировать молекулу CO_2. Наиболее высокой активностью обладают каталитические системы на основе оксидов хрома [1, 2], нанесенные на силикатный носитель, что обусловлено высокой дисперсностью частиц CrO_X, которая может быть достигнута только на носителе с высокой площадью поверхности. Актуальной задачей является разработка новых методов синтеза силикагелей с желаемыми текстурными характеристиками, для изучения их влияния на активность хромоксидных катализаторов в реакции дегидрирования пропана в присутствии CO_2.

Для исследования влияния текстурных характеристик на активность хромоксидных катализаторов была синтезирована серия нанесенных катализаторов 5 масс. % Cr/SiO_2. В качестве носителя использовали коммерческие силикагели, с разными физическими свойствами, такие как SiO_2 – Acros (S_{BET}=747 м^2/г), SiO_2 – КСКГ (S_{BET}=241 м^2/г), SiO_2 – Degussa (S_{BET}=181 м^2/г) [3]. Полученные каталитические системы были исследованы в реакции дегидрирования пропана в присутствии CO_2 при атмосферном давлении в диапазоне температур 550–750 °C. Наиболее высокой активностью обладает микропористый катализатор с высокой площадью поверхности, на поверхности которого преобладают частицы хрома (VI). Выход пропилена составил 39% при температуре 650 °C.

Поэтому интерес представлял более детальное изучение влияния текстурных характеристик на выход пропилена. Для этого была синтезирована серия силикагелей мицелло-темплатным методом [4]. Для варьирования текстурных характеристик использовали темплат CTMABr и молекулы-расширители: гексан, циклогексан и толуол. Таким образом, была получена серия силикатных носителей: CTAB (S_{BET}=869 м^2/г), CTAB_hexane (S_{BET}=890 м^2/г), CTAB_cyclo (S_{BET}=1353 м^2/г), CTAB_toluene (S_{BET}=1085 м^2/г).

ЗД-2-13

Синтезированные каталитические системы были исследованы физико-химическими методами анализа: низкотемпературной адсорбцией N_2, РФА, ИК и УФ-ВИД - спектроскопией диффузного отражения, СЭМ – РСМА. Полученные каталитические системы были исследованы в реакции дегидрирования пропана в присутствии CO_2 при атмосферном давлении в диапазоне температур 550–750 °C. Кроме основного продукта дегидрирования пропана - пропилена, наблюдается образование побочных продуктов, таких как этан, этилен, метан. Установлено, что наиболее высокой каталитической активностью в реакции дегидрирования пропана в присутствии CO_2 обладает образец на поверхности которого сосуществуют Cr(III) и Cr(VI) — 5Cr/SiO_2_hexane, при температуре 750 °C конверсия пропилена составила 59.8 % (рис. 1а), селективность по пропилену 56.2 % (рис. 1б).

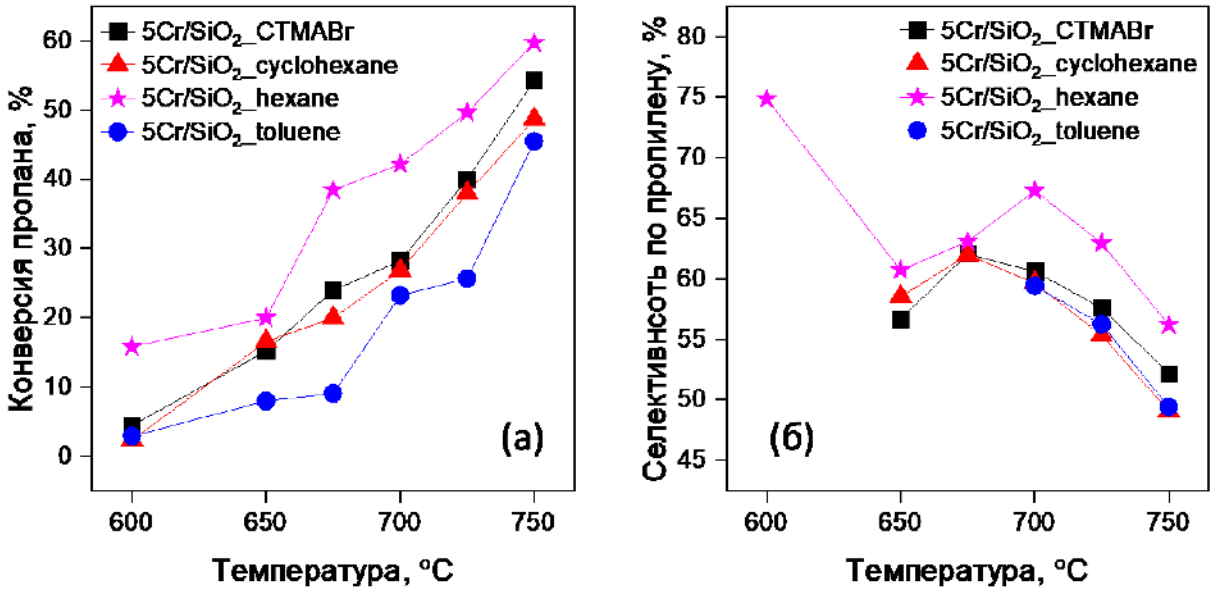


Рис. 1. Зависимости конверсии пропана и селективности по пропилену от температуры для синтезированных катализаторов.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 23-23-00321.

Литература:

[1] Atanga M.A., Rezaei F., Jawad A., et al. // Appl. Catal. B Environ. Elsevier, 2018. Vol. 220, № May 2017. P. 429.
[2] Mashkin M., Tedeeva M., Fedorova A., et al. // Microporous Mesoporous Mater. Elsevier Inc., 2022. Vol. 338, № May. P. 111967.
[3] Tedeeva M.A., Kustov A.L., Pribytkov P. V, et al. // Fuel. 2022. V. 313. P. 122698.
[4] Santhosh Kumar M., Hammer N., Rønning M., et al. // J. Catal. Elsevier Inc., 2009. Vol. 261, № 1. P. 116.

ЗД-3-1

Изучение активности разработанных катализаторов гидрооблагораживания вакуумного газойля

Архипова И.А.[1], Петрова Е.Г.[1], Заглядова С.В.[1], Фадеев В.В.[1], Чернышева Е.А.[2]
1 – ООО «РН-ЦИР», Москва, Россия
2 – ФГАОУ ВО «РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина», Москва, Россия
ArkhipovaIA@rdc.rosneft.ru

На активность катализаторов гидрооблагораживания вакуумного газойля оказывают влияние многие факторы – состав и соотношение активных металлов, свойства носителя, способ приготовления и прочие. Биметаллические кобальтмолибденовые катализаторы используются при низких и средних значениях давлений (4-6 МПа), поскольку они активны в процессе обессеривания; никельмолибденовые преимущественно применяют при высоких давлениях (8 МПа и более), они, в свою очередь, активны в реакциях деазотирования и гидрирования, что влечет за собой повышенное потребление водорода. Триметаллические катализаторы NiCoMo сочетают в себе преимущества биметаллических CoMo и NiMo катализаторов.

В работе изучено влияние свойств носителя на активность би- и триметаллических катализаторов в процессе гидрооблагораживания вакуумного газойля. Для синтеза катализаторов использовали носители 1-4, которые отличались содержанием примесей, текстурными характеристиками и методом получения исходного гидроксида алюминия. Суммарное содержание оксидов натрия и железа в образцах носителей 1 и 2 составляло 0,008 и 0,011 % масс. соответственно, в образцах 3 и 4 – по 0,023% масс. Гидроксид алюминия, использованный для приготовления носителя 1, синтезирован по алкоголятной технологии, прочие – алюминатным способом. Серии образцов CoMo, NiMo, NiCoMo катализаторов были синтезированы по одинаковым разработанным авторами методикам с применением органических активаторов.

Каталитические испытания проводили с использованием реального сырья НПЗ (вакуумный газойль) при давлении 8,0 МПа, температурах 360 и 380°C, соотношении H_2:сырье 500 нл/л, объемной скорости подачи сырья 1,0 $ч^{-1}$. Содержание серы в сырье составляло 2,13 % масс. В качестве образцов сравнения использовали промышленные CoMo и NiMo катализаторы.

Содержание остаточной серы в полученных при одинаковых условиях гидрогенизатах изменяется следующим образом по сериям катализаторов:

CoMo серия: 4 < Пром. < 1 < 2 ~ 3;

NiMo серия: 4 ~ Пром. < 1 < 2 ~ 3;

NiCoMo серия: 4 ~ Пром. (NiMo) ~ Пром. (CoMo) < 1 < 3 < 2.

Установлено, что содержание примесей в носителях в изученном интервале значений 0,008-0,023 % масс. не оказывает существенного влияния на активность

катализаторов. Так, наибольшей активностью обладали катализаторы на носителе 4 с высоким содержанием примесей.

На рисунке 1 представлено сравнение активности образцов катализаторов, синтезированных с использованием носителей 1 и 4 с самым низкими и самым высоким содержаниями примесей соответственно.

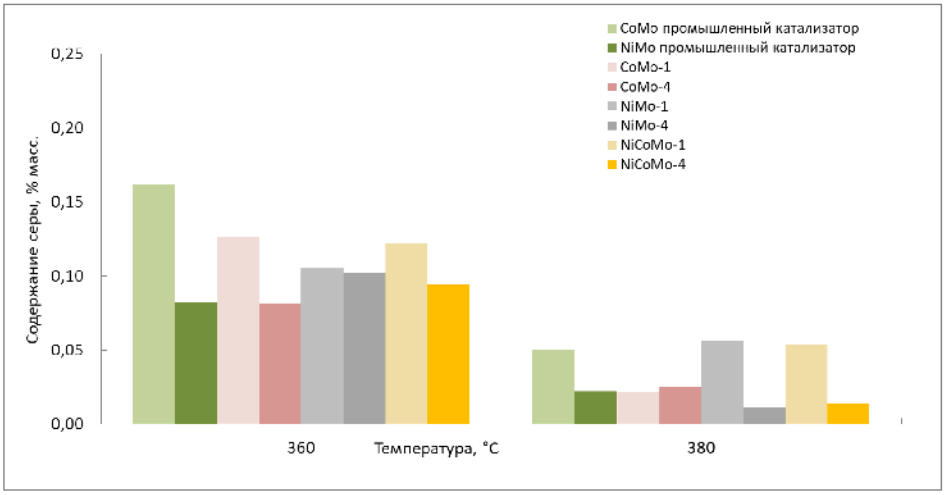


Рис. 1. Сравнение активности катализаторов, синтезированных на носителях 1 и 4

Данные испытаний, проведенных при высоком давлении (8 МПа), свидетельствуют о большей активности промышленного NiMo катализатора в сравнении с CoMo аналогом. Среди образцов катализаторов, синтезированных на носителе 1, максимальной активностью при температуре 380°С обладал CoMo образец; при температуре 360°С активность всех трех образцов была примерно одинакова. Среди катализаторов, синтезированных на носителе 4, при температуре 380°С высокую активность показали образцы состава NiMo и NiCoMo, причем содержание серы в гидрогенизатах было в 2 раза ниже по сравнению с катализатором состава CoMo; при температуре 360°С образец CoMo был немного активнее прочих.

Более высокая активность катализаторов на носителе 4 связана, по-видимому, с его текстурными характеристиками. Кроме того, активность может определяться степенью взаимодействия активной фазы с носителем, что в первую очередь связано с природой поверхностных групп носителя. В настоящее время влияние этих факторов исследуется.

ЗД-3-2

Микро-мезопористый катализатор на основе цеолита ZSM-5 для изомеризации ароматической фракции С-8

Демихова Н.Р., Киреев Г.А., Глотов А.П.
РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва, Россия
demikhova.n@gubkin.ru

Важнейшим ароматическим изомером С-8 является *п*-ксилол, служащий сырьем для синтеза полиэфирных волокон, пленок и смол. Его выделяют из смешанных ксилолов (*о*-, *м*-, *п*-ксилол и этилбензол), а остаток после извлечения подвергают изомеризации с целью производства дополнительного количества *п*-ксилола [1]. Традиционно изомеризацию ароматической фракции С-8 проводят в газовой фазе под давлением водорода с использованием бифункциональных цеолитсодержащих катализаторов, структурные особенности пористой системы которых определяют маршрут процесса [2].

Наличие в структуре катализатора одновременно микро- и мезопор наряду с умеренной кислотностью обеспечивает протекание процесса параллельно по обоим маршрутам. Существуют различные стратегии создания иерархических структур. Весьма эффективным считается метод кислотно-щелочного травления, в ходе которого происходит последовательное десилилирование–деалюминирование [3].

В данной работе был синтезирован Pt-содержащий катализатор изомеризации ксилолов на основе микро-мезопористого цеолита ZSM-5. Для этого исходный цеолит, полученный гидротермальным методом, обрабатывали сначала щелочным, а затем кислотным агентом. Вслед за этим функциональный материал формовали, в качестве связующего был выбран бемит. После наносили платину методом пропитки по влагоемкости раствором $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ (расчетное содержание Pt – 0,5%).

На всех этапах синтеза образцы были охарактеризованы комплексом физико-химических методов анализа (просвечивающая электронная микроскопия, низкотемпературная адсорбция–десорбция N_2, термопрограммируемая десорбция NH_3, энергодисперсионная рентгенофлуоресцентная спектрометрия).

Катализатор исследовали в изомеризации ароматической фракции С-8 риформинга на лабораторной установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора в интервале температур 360–400 °С, давлении водорода 1,0–1,5 МПа, объемной скорости подачи сырья (ОСПС) = 4–6 $ч^{-1}$ и соотношении H_2/сырье = 720 нл/л. Для сравнения использовали промышленный образец на основе цеолита ZMS-5.

Установлено, что испытанные катализаторы характеризуются низкими потерями ксилолов: значение потерь для обоих образцов находится в пределах 0,4%. Однако при схожих значениях степени превращения этилбензола (около 65%) катализатор, синтезированный нами, обладает более высокой селективностью по целевому продукту процесса – *п*-ксилолу (соотношение *п*-ксилол/ксилолы для Pt/ZSM-5/Al_2O_3 равно 23,92%, для промышленного образца – 23,86%).

Благодарности: Исследование выполнено в рамках Государственного задания РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина FSZE-2025-0002 «Катализаторы на основе наноструктурированных материалов для процессов переработки углеродсодержащего сырья в компоненты моторных топлив и нефтехимические полупродукты».

Литература:

[1] Shi Q. et al. A review of advances in production and separation of xylene isomers //Chemical Engineering and Processing-Process Intensification. – 2021. – Т. 169. – ID 108603.
[2] Demikhova N. R. et al. Isomerization of Xylenes (a Review) //Petroleum Chemistry. – 2021. – Т. 61. – №. 11. – С. 1158-1177.
[3] Sun H. et al. Preparation, scale-up and application of meso-ZSM-5 zeolite by sequential desilication–dealumination //Journal of Porous Materials. – 2017. – Т. 24. – С. 1513-1525.

ЗД-3-3

Промышленные катализаторы в производстве водорода

Макрушин Н.А., Дульнев А.В., Садовников А.А., Кашинская А.В., Трошина В.А.
ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР», Новомосковск, Россия
mna@niap-kt.ru

Получение и использование водорода в современных промышленности и энергетике является актуальной задачей. В промышленности, прежде всего, она связана с потребностью в увеличении объемов продукции, производимых предприятиями химической промышленности (аммиака, метанола, полимерных материалов, продуктов органического синтеза), металлургии, пищевых продуктов и др.

Несмотря на нынешние успехи в области производства водорода за счет возобновляемых ресурсов, в настоящее время более 75% водорода в мире производится в результате паровой конверсии метана [1]. Для интенсификации процесса и снижения при этом воздействия неблагоприятных факторов на окружающую среду в ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР» разрабатываются, выпускаются и постоянно совершенствуются катализаторы для основных его технологических стадий, к ним относят:

1. Очистку природного газа от соединений серы. При ее реализации в две ступени обычно используют катализатор гидрирования соединений серы в сероводород НИАП-01-01 и поглотители сероводорода на основе соединений меди (НИАП-02-03) или цинка (НИАП-02-05). Для очистки природного газа с низким содержанием соединений серы был специально разработан бифункциональный катализатор сероочистки НИАП-02-11, совмещающий в себе как гидрирующие так и поглощающие функции;

2. Предриформинг. В случаях, когда в составе конвертируемого газа концентрация тяжелых углеводородов (гомологов метана) достаточно высока, то для смягчения условий работы катализатора парового риформинга и предотвращения на нем сажеобразования, в ряде промышленных установок используют стадию каталитического предриформинга, сущность которого заключается в протекании на его поверхности реакций метанирования и гидрокрекинга гомологов метана. Для этого был разработан и запущен в производство никелевый катализатор предриформинга НИАП-03-05 с повышенным содержанием никеля.

3. Паровую и паровоздушную конверсии углеводородов. Непосредственно процесс паровой конверсии метана осуществляется на катализаторе НИАП-03-01, имеющем сложную форму в виде цилиндрических гранул с выпуклыми торцами и несколькими отверстиями, которая позволяет увеличить геометрическую поверхность слоя катализатора с одновременной компенсацией увеличения сопротивления слоя. Различные модификации данного катализатора позволяют расширить диапазон его эффективного применения. К ним можно отнести:

- К-905D1, промотированный лантаном для подавления образования сажи;
- НИАП-03-01Ш, сочетающий высокую производительность с низким перепадом давления;
- НИАП-03-01Б выпускаемый в виде более крупных гранул (примерно на 15%) по сравнению с НИАП-03-01;
- НИАП-04-02, используемый как защитный слой катализатора вторичного риформинга.

4. Конверсию монооксида углерода, которая обычно осуществляется в две стадии:

- катализаторы марок НИАП-06-06 (НИАП-АКН), НИАП-06-08 (среднетемпературная конверсия CO при повышенной температуре, которая проводится на железохромовом катализаторе НИАП-05-01;
- низкотемпературная конверсия CO, для проведения которой используются медьцинкалюминиевые НТК-4) и К-СО.

5. Метанирование. Для этого процесса разработаны катализаторы с различной температурой восстановления и работы (НИАП-07-01, НИАП-07-04, НИАП-07-05).

6. Очистку отходящих технологических газов. Она проводится на катализаторах как не содержащие драгоценных металлов - НИАП-15-02, НИАП-15-03, НИАП-15-08, НИАП-15-09 так и содержащих их - алюмопалладиевый ПК-3ШН, АПКБ-0,5, АПК-НШГс, АПН-Ш) и др.

7. Тонкую очистку водородсодержащих газов от O_2, CO и CO_2 на никель-хромовом катализаторе НИАП-12-05, а также от хлорсодержащих соединений с помощью поглотителей хлора НИАП-02-10 двух марок.

Указанные катализаторы, как и многие другие, выпускаемые нашей организацией, на протяжении многих лет успешно эксплуатируются на различных промышленных площадках нашей страны и за рубежом. Благодаря этому нами накоплен большой опыт по разработке и выпуску в промышленном масштабе катализаторов для всех, указанных выше, стадий процесса получения водорода [2]. Многолетний успешный опыт эксплуатации приведенных катализаторов подтвердил их высокую эффективность и надежность, что позволяет выпускать необходимые марки катализаторов десятками и сотнями тонн для различных промышленных площадок нашей страны и за рубежом.

Литература:

[1] Егоров А. Перепись водорода. // Газпром. - Сентябрь 2019. - № 9, - с. 42-43.
[2] Электронный ресурс: https://niap-kt.ru/products / Дата обращения 026.03.2024 г.

ЗД-3-4

Стабильность низкотемпературных сульфатированных цирконий диоксидных катализаторов изомеризации газового бензина

Мамедова М.Т., Абасов С.И., Искендерова А.А., Иманова А.А., Алиева А.А., Насирова Ф.М.
Институт нефтехимических процессов имени акад. Ю.Г. Мамедалиева Министерства образования и науки Азербайджана, Баку, Азербайджан
memmedova-melahet@mail.ru

В настоящей работе представлены результаты исследований изомеризационной конверсии газового бензина (ГБ) на синтезированной каталитической системе, состоящей из модифицированного металлами цеолита $HMOR_{17}$ и сульфатированного диоксида циркония (табл.1), и стабильность этой каталитической системы в процессе.

Таблица 1. Состав синтезированных катализаторов

Катализатор	Состав катализатора
М-1	0.4%Co/HMOR
М-2	0.4%Co/HMOR/10%ZrO_2
М-3	HMOR/10%ZrO_2 - SO_4^{2-} (6%)
М-4	0.4%Co/HMOR/10%ZrO_2 - SO_4^{2-} (6%)
М-5	0.4% Ni/HMOR /10%ZrO_2 - SO_4^{2-} (6%)

Морденитные катализаторы изомеризации н-алканов являются наиболее активными среднетемпературными цеолитными катализаторами изомеризации. Использование таких катализаторов для изомеризации газового бензина показало, что на них газовый бензин в основном превращается в изо-C_5 (небольшое количество и-C_6) и н-C_5. Включение в состав этих катализаторов переходных металлов, ZrO_2 и сульфат анионов позволяет снизить температуру процесса и повысить изомеризующую активность каталитической системы (табл. 2).

Таблица 2. *Превращение ГБ в контакте с катализаторами на основе морденита. H_2:CH=1:3; объёмная скорость ГБ= 2$ч^{-1}$*

Т, ^{0}C	Конверсия C_{4-} и C_{7+} компонентов ГБ, %	Селективность по изо-C_5-C_6, %	н-C_5/изо-C_5-C_6
М-1			
300	39	51	1
М-2			
180	84.8	78.4	0.28
200	94.8	73.5	0.36
М-4			
180	49	97.8	0.02
200	49.7	92.4	0.08

Результаты, приведенные в таблице 2, показывают, что наибольшей изомеризующей активностью среди этих катализаторов обладает катализатор М-4. При

этом отношение селективности по нормальному C_5H_{12} к селективности по изо-C_5-C_6 самое низкое (н-C_5/изо-C_5-C_6 = 0.02 – 0.08).

Из полученных данных можно сделать вывод, что основными конвертируемыми компонентами при конверсии ГБ на выше приведённых катализаторах являются углеводороды C_{4-} и C_{7+}, с образованием продуктов - н-C_5, изо-C_5 и изо-C_6.

Таким образом, синтезированные катализаторы способны превращать ГБ в алканы C_5-C_6 с высоким содержанием разветвлённых изомеров при низких температурах. Поэтому представляет интерес исследование стабильности этих каталитических систем. Результаты исследований, проведённых в этом направлении, показывают, что стабильность композиционных каталитических систем зависит от модификации цеолитного компонента гидрирующим элементом и температуры обработки образца с водородом (рис. 1).

Обработка водородом в интервале 380–500°С катализатора М-3, не содержащего гидрирующего элемента, не влияет на его стабильность (рис. 1). Включение кобальта или никеля в качестве гидрирующего элемента в состав цеолитного компонента композиционной каталитической системы по-разному влияет на превращение ГБ. Если введение никеля в композиционную каталитическую систему позволяет стабилизировать работу образца М-5 после предобработки водородом при 380^{0}С (рис. 1), то на кобальтсодержащий М-4 аналогичная обработка не влияет. Однако повышение температуры обработки М-4 до 500°С способствует повышению стабильности работы катализатора, но при этом снижается его активность (рис. 1). По-видимому, модификация этими элементами позволяет решить проблему стабильной работы композиционного катализатора.

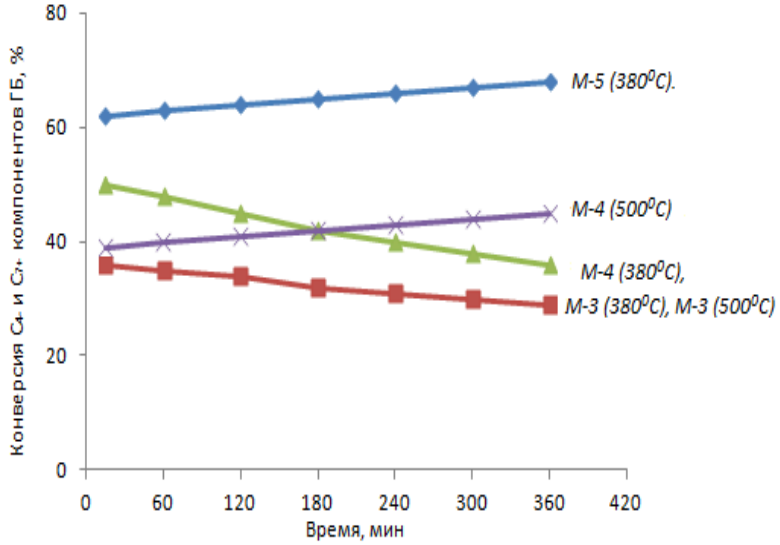


Рис.1. Влияние температуры восстановления водородом композиционных катализаторов на их стабильность в превращении ГБ.

Исследования показывают, что скорость дезактивации КК прямопропорциональна скорости накопления би- или полимолекулярных интермедиатов на поверхности катализатора и обратно пропорциональна их диспропорционированию путём гидрокрекинга/гидрогенолиза.

ЗД-3-5

Влияние качества сырья каталитического крекинга на технологический режим работы реакторно-регенераторного блока промышленной установки

Назарова Г.Ю., Ивашкина Е.Н., Самсонов И.А., Антонов А.В.
Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия
silko@tpu.ru

В технологии каталитического крекинга состав сырья оказывает существенное влияние на режим работы реакторно-регенераторного блока. В Томском политехническом университете разработана математическая модель сопряженной системы «реактор-регенератор» процесса каталитического крекинга, учитывающая характеристики катализатора и сырья, кинетические и гидродинамические закономерности протекания реакций на цеолитсодержащих катализаторах в лифт-реакторе и кипящем слое катализатора в регенераторе [1]. С использованием разработанной модели установлены закономерности влияния состава сырья на режимы работы реакторно-регенераторного блока каталитического крекинга и взаимосвязи технологического режима работы аппаратов путем моделирования полного цикла «реакция-регенерация» [2, 3]. С целью снижения содержания остаточного кокса при переработке высокосмолистого сырья и увеличения выхода целевых продуктов выполнены прогнозные расчеты по модели для двух типов сырья (содержание насыщенных углеводородов составляет 57,7 и 78 % мас., содержание смол – 5,5 и 4 % мас. для сырья 1 и 2 соответственно).

Прогнозные расчеты показали, что увеличение расхода воздуха на регенерацию до 110 тыс. нм^3/ч позволяет снизить содержание остаточного кокса при переработке сырья 1 и сырья 2 до 0,12 и 0,03 % мас., температуры регенерации составили 666 и 646 ℃ соответственно.

С применением модели установлено, что при снижении содержания кокса на отработанном катализаторе до 0,3-0,2 % мас. наблюдается значительное снижение температуры регенерации (624-608 ℃). С целью сохранения теплового баланса реакторно-регенераторного блока при переработке слабококсующегося сырья, рекомендуется поддерживать массовую долю кокса на катализаторе не менее 0,225 % мас. (температура регенерации – 610,1 6℃) (Рис. 2).

Расчеты показали, что максимальный выход бензиновой фракции (48,98 % мас., 57,74 % мас.) при переработке сырья 1 и 2 достигается при температуре крекинга 522 и 514 ℃ для сырья 1 и 2. Для обеспечения указанных температур крекинга с учетом оптимизации режима работы регенератора требуется поддерживать кратность циркуляции на уровне 6,0 и 7,5 тнкат/тнсырья при температуре регенерации 666 и 646 ℃ соответственно (Рис. 3, 4).

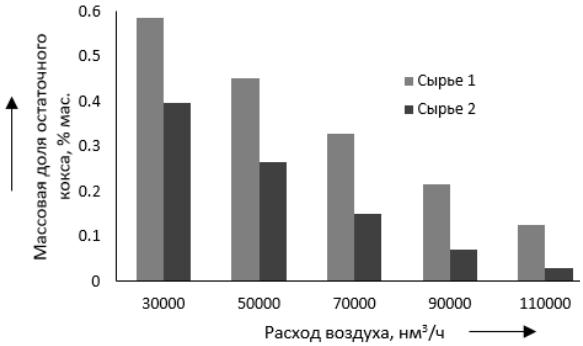


Рис. 1. Влияние расхода воздуха на степень регенерации катализатора (расчет по модели)

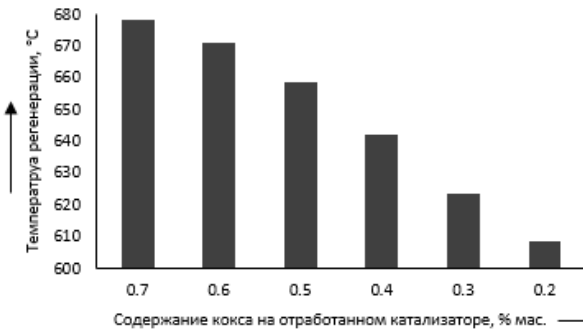


Рис. 2. Зависимость температуры регенерации от содержания кокса на отработанном катализаторе (расчет по модели)

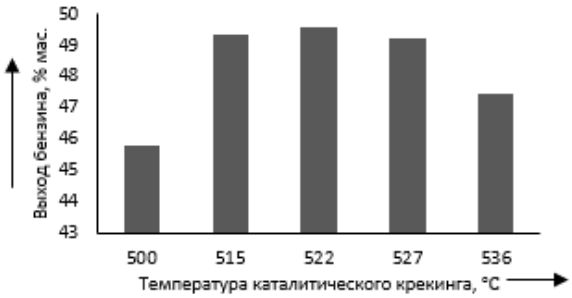


Рис. 3. Зависимость выхода бензина от температуры крекинга при температуре регенерации 666 °С и температуре сырья 306,16 °С при переработке сырья 1 (расчет по модели)

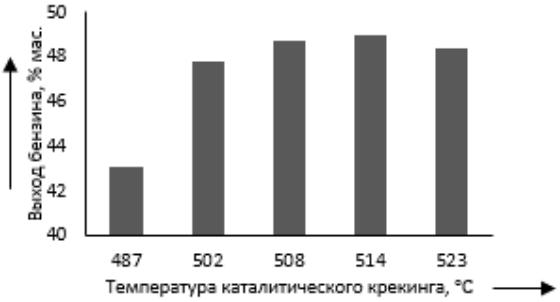


Рис. 4. Зависимость выхода бензина от температуры крекинга при температуре регенерации 646°С и температуре сырья 306,16 °С при переработке сырья 2 (расчет по модели)

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

Литература:

[1] Назарова, Г. Ю. Разработка двухфазной пузырьковой математической модели процесса окислительной регенерации катализатора крекинга / Г. Ю. Назарова, Е. Н. Ивашкина, А. В. Антонов // ХимРеактор-25 : СБОРНИК ТЕЗИСОВ XXV МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ ПО ХИМИЧЕСКИМ РЕАКТОРАМ, Тюмень, 08–13 октября 2023 года. – Новосибирск: Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, 2023. – С. 234-235. – EDN ZWRNSH.

[2] Ali H., Rohani S., Corriou J.P. Modelling and control of a riser type fluid catalytic cracking (FCC) unit // Chem. Eng. Res. Des. 1997. V. 75. P. 401.

[3] Han I.S., Chung C.B. Dynamic modeling and simulation of a fluidized catalytic cracking process. Part II: Property estimation and simulation // Chem. Eng. Sci. 2001. Vol. 56. P. 1973–1990.

ЗД-3-6

Разработка математической модели процесса каталитического крекинга на основе данных с лабораторной установки со стационарным слоем катализатора

Назарова Г.Ю., Ивашкина Е.Н., Мальцев В.В.
Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия
silko@tpu.ru

Актуальной научно-практической задачей является прогнозирования показателей процесса каталитического крекинга на промышленных установках с учетом изменения характеристик каталитической системы, а также поведения катализатора при переходе от лабораторной установки к промышленной. Широко используемыми методами для определения характеристик катализаторов каталитического крекинга в заводских и исследовательских лабораториях является проведение теста на микроактивность в соответствии с ASTM D 3907 [1] или D 5154-10. В соответствии указанными стандартами эксперимент проводят на эталонном газойле при постоянных условиях процесса в реакторе с неподвижным слоем катализатора.

На основании результатов по определению микроактивности катализатора и исследования их текстурных и кислотных свойств разработана 13-ти компонентная математическая модель процесса, пригодная для определения кинетических параметров реакций процесса каталитического крекинга и выхода продуктов каталитического крекинга при изменении характеристик катализатора.

Исходные данные для моделирования получены с использованием установок Линтел Мак-10 и УПСК-10. В качестве сырья использовали гидроочищенный вакуумный дистиллят, компонентный и фракционный состав сырья определен методом жидкостно-адсорбционной хроматографии с градиентным вытеснением на установке «Градиент-М», а также методом имитированной дистилляции в соответствии с ASTM 2887 (таблица 1).

Таблица 1. Качество сырья процесса каталитического крекинга

Компоненты	Содержание, % мас.	Доля отгона, %	Температура, ℃
Парафино-нафтеновые УВ	67,3	Тнк	295,19
Легкие ароматические УВ	12,6	10%	355,06
Средние ароматические УВ	6,1	30%	395,63
Тяжелые ароматические УВ	10,5	50%	425,12
Бензольные смолы	1,4	70%	455,69
Спиртобензольные смолы	2,1	90%	496,20
Общее количество смол	3,5	Ткк	540,49

Катализаторы были подвергнуты предварительной гидротермальной обработке при температуре 760-788°C в течение 5 ч в среде 100%-ного водяного пара, соотношение катализатор:сырье 3:1. Анализ фракционного состава жидких продуктов процесса каталитического крекинга вакуумного газойля проводили с использованием газового хроматографа «Кристалл 5000.2» в соответствии с ASTM D 2887, газы каталитического крекинга анализировали с использованием ГХ-ПИД и ГХ-МС Катализаторы исследовали методом низкотемпературной адсорбции БЭТ с использованием анализатора удельной площади поверхности и пористости 3FLEX, термопрограммируемой десорбции аммиака, термогравиметрии. В таблице 2 представлены результаты исследования катализаторов крекинга на лабораторной установке МАК-10 при переработке вакуумного газойля.

Таблица 2. Результаты испытаний катализаторов крекинга на лабораторной установке

	КК-1		КК-2
Температура крекинга, ℃	502		
Условия подготовки катализатора, ℃	760	788	788
Объем газов, мл	84,9	74,9	174,9
Выход жидкого продукта, % мас.	83,84	89,0	83,84
Выход бензиновой фракции (н.к-216 ℃)	4,35	4,19	57,15
Выход керосиновой фракции (150-250 ℃)	1,38	1,30	25,80
Выход дизельной фракции (216-340 ℃)	6,07	5,99	22,52
Выход тяжелого газойля (340-420 ℃)	31,02	32,10	5,44
Конверсия, % мас.	20,51	15,10	71,66

Математическая модель учитывает характеристики катализатора (насыпная плотность, гранулометрический состав, общая удельная поверхность по БЭТ, размер и объем мезо и микропор, содержание оксидов алюминия и кремния, содержание редкоземельных элементов), компонентный состав сырья и позволяет прогнозировать индивидуальный состав газов каталитического крекинга, выход бензиновой фракции, кокса, легкого и тяжелого газойля. С использованием математической модели выявлено, что с увеличением содержания редкоземельных элементов с 0,7 до 0,77 % мас. и оксида алюминия с 40,5 до 41,9 % мас. в катализаторе возрастают скорости реакций переноса водорода и конденсации в 1,1 раз, приводя к увеличению выхода кокса (на 2,7 % мас.) и снижая выход бензиновой фракции на 2,18 % мас.

Литература:

[1] В.П. Доронин, П.В. Липин, О.В. Потапенко, Т.П. Сорокина, Н.В. Короткова, В.И. Горденко, Перспективные разработки катализатора крекинга и добавки к ним // Катализ в промышленности. 2014. V. 5. P. 82.

ЗД-3-7

Поглощение кислорода тройной системой эпоксид стирола – гидрохинон – пиридин в растворе водного трет.бутанола

Соляников В.М., Психа Б.Л., Петров Л.В.
ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Черноголовка, Россия
plv@icp.ac.ru

Поглощение молекулярного кислорода двойными системами ДС (эпоксид стирола - кислота) и тройными системами ТрС (эпоксид – ароматический спирт – Cu(II)) объяснено соответственно образованием в ДС карбена фенилметилена [1, 2] и появлением свободных радикалов в ТрС [3], т.е. промежуточных активных частиц, реагирующих с кислородом. Поглощение кислорода тройной системой ТрС (эпоксид стирола – гидрохинон - пиридин) представляет собой экспериментальную находку принципиально иного плана: образование свободно-радикальных частиц из эпоксидов под действием оснований неизвестно, сообщений в литературе на эту тему нет. Интересная особенность скорости окисления ТрС (эпоксид стирола – гидрохинон - пиридин) в том, что величина ее возрастает с увеличением содержания воды в совместном ее растворе с трет.бутанолом: V = (5, 15, 25, 55) × 10^{-6} моль/л ·с при объемном содержании воды (4, 10, 15, 24) % об. соответственно. Кинетика окисления этой тройной системы изучена на манометрической установке постоянного давления.

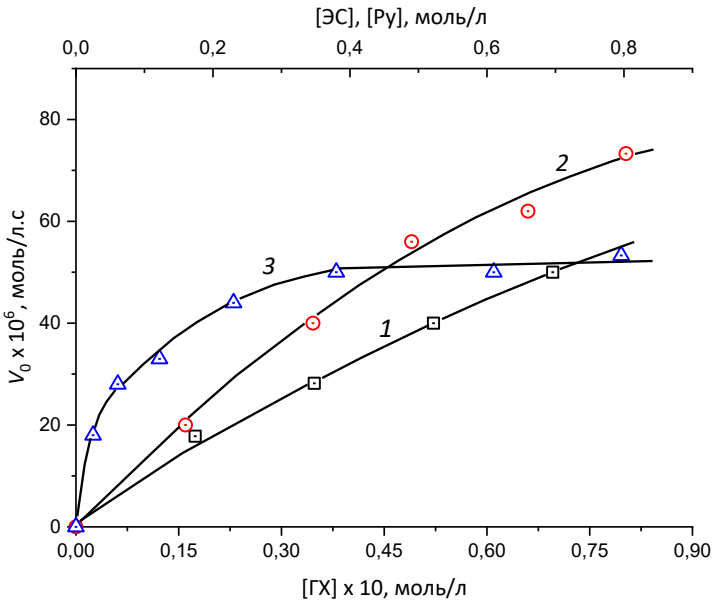


Рис. 1. Зависимости скорости поглощения кислорода тройной системой эпоксид стирола – гидрохинон – пиридин: 1 – от [ЭС] при $[ГХ]_0$ = 0,038 и $[Ру]_0$ = 0,35 моль/л; 2 - от [Ру] при $[ЭС]_0$ = 0,522 и $[ГХ]_0$ = 0,037 моль/л; 3 – от [ГХ] при $[ЭС]_0$ = 0.7 и $[Ру]_0$ = 0,35 моль/л. Смешанный растворитель: 80% об. трет.бутанола, 20% об. H_2O, 333 К.

Из данных рисунка 1 следует, что тройная система эпоксид стирола (ЭС) – гидрохинон (ГХ) – пиридин (Ру) представляет собой классическую синергистическую систему: в отсутствие любого из трех компонентов систем скорость окисления V = 0, т.е.

$V_{ТрС} >> V_{(ЭС-ГХ)} + V_{(ЭС-Ру)} + V_{(ГХ-Ру)}$. Изучение этой тройной системы в барботажном реакторе показало, что в ходе реакции расходуются ЭС и ГХ, скорость расходования ЭС близка к скорости поглощения кислорода (манометрические данные). Примечательно, что пиридин при этом заметно не расходуется, отсюда логично предположение каталитической природы действия органического основания в ходе превращения тройной системы и целесообразно изучение механизма окисления ТрС (ЭС – ГХ – Ру).

Работа выполнена по теме госзадания (тема FFSC-2024-0016)5.

Литература:

[1] Соляников В.М., Петров Л.В. // Химическая физика. 2023. Т.42. № 12. С. 12-17.
[2] Спирин М.Г., Бричкин С.Б., Петров Л.В. // Докл. АН. 2015. Т. 465. № 6. С. 696-699.
[3] Петров Л.В., Соляников В.М. // Химическая физика. 2021. Т.40. № 11. С. 9-13.

ЗД-3-8

Пассивация тяжелых металлов на цеолитсодержащих катализаторах крекинга

Шакиров И.И.
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
sammy-power96@yandex.ru

Согласно распоряжению правительства РФ от 9 июня 2020 года N 1523-р об утверждении “Энергетической стратегии Российской Федерации на период до 2035 года” приоритетами государственной энергетической политики РФ являются “переход к экологически чистой и ресурсосберегающей энергетике” и “рациональное природопользование и энергетическая эффективность”. В связи с этим задача по увеличению глубины переработки нефти, вовлечению в переработку, в частности в каталитический крекинг, остаточного нефтяного сырья (углубленные вакуумные газойли, мазуты, гудроны) представляет особый интерес. Тяжелые нефтяные остатки характеризуются высоким содержанием металлов, которые в процессе крекинга такого сырья накапливаются на катализаторах и дезактивируют их. Один из возможных подходов по борьбе с негативным действием тяжелых металлов – их пассивация на катализаторах крекинга.

В нашей работе исследуется пассивация никеля борсодержащими соединениями на катализаторах крекинга. Коммерческий промышленный катализатор крекинга был дезактивирован 1000-3000 ppm никеля и испытан в крекинге гидроочищенного вакуумного газойля ($T_{н.к.}$=300°C, $T_{к.к.}$=530°C, ω_s=0,18%, ρ=0,887 г/см^3) при 525°C и соотношение катализатор/сырье 4 г/г в соответствии со стандартом ASTM D5154-10. После дезактивации катализаторов нанесенные металлы были пассивированы борсодержащими соединениями [1]. Было показано, что пассивация никеля в количестве 1000-3000 ppm может частично восстанавливать активность катализаторов крекинга – увеличивать выходы бензина до 3,8 масс.%, уменьшать выходы кокса и водорода до 2 масс. % и до 0,33 масс. %.

Таблица 1. Средние значения выходов продуктов крекинга до и после пассивации

Выходы продуктов крекинга, масс. %	Содержание металлов на катализаторах					
	1000 ppm Ni			2000 ppm Ni		
	до пассивации	после пассивации	эффект, отн. %	до пассивации	после пассивации	эффект, отн. %
Бензин	50,2	52,1	+3,8%	48,1	51,3	+6,6%
Легкий каталитический газойль	16,4	16,0	-2,4%	16,2	16,8	+3,7%
Кокс	4,9	4,5	-8,2%	5,8	4,2	-27,6%
Водород	0,29	0,24	-17,3%	0,42	0,26	-38,1%

Также была проведена частичная реактивация равновесного катализатора крекинга, содержащего 800 ppm Ni и 1100 ppm V, так, в результате крекинга вакуумного газойля в присутствии равновесного катализатора после пассивации выходы бензина и легкого каталитического газойля увеличились на 1,5 и 0,5 масс. % при снижении выходов кокса и водорода на 0,6 и 0,05 масс. %, соответственно.

Таблица 2. Средние значения выходов продуктов крекинга до и после пассивации

Выходы продуктов крекинга, масс. %	Содержание металлов на катализаторах					
	3000 ppm Ni			800 ppm Ni + 1100 ppm V		
	до пассивации	после пассивации	эффект, отн. %	до пассивации	после пассивации	эффект, отн. %
Бензин	46,3	50,1	+8,2%	49,4	50,9	+3,0%
Легкий каталитический газойль	17,3	17,0	-1,7%	15,3	15,8	+3,3%
Кокс	6,7	4,7	-29,9%	5,2	4,6	-11,5%
Водород	0,74	0,41	-44,6%	0,33	0,28	-15,2%

Результаты, полученные на МАТ-установке крекинга, успешно подтверждены на пилотной установке каталитического крекинга с лифт-реактором и циркуляцией катализатора производительностью по сырью 0,5 кг/ч, кратностью циркуляции катализатора 8 кг/кг. В результате испытаний было установлено, что пассивация никеля (до 5000 ppm Ni) на коммерческих промышленных катализаторах крекинга может увеличивать выходы бензина до 13 масс. % и уменьшать выходы нежелательных продуктов в процессе крекинга – водорода и кокса.

Литература:

[1] Пат. РФ 2794336 C1 (опубл. 2023). Способ пассивации тяжелых металлов на катализаторах крекинга борсодержащими соединениями.

ЗД-3-9

Программный комплекс для оптимальной компоновки катализаторами реактора процесса гидроочистки

Кифятов В.Р.[1], Зайнуллин Р.З.[2], Губайдуллин И.М.[2], Губайдуллин И.И.[3]
1 – Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия
2 – Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа, Россия
3 – ООО «Газпромнефть-ЦР», Уфа, Россия
kifyatov_vitaliy@mail.ru

Для отечественной нефтепереработки важным становится вопрос расчета основных технологических параметров процесса с целью извлечения максимальной эффективности от поставленного или произведенного катализатора, так как в настоящий момент отсутствует отечественное программное обеспечение, позволяющее подобрать компановку каталитической системы реакторного блока, для защиты основного катализатора и его эффективной работы.

Внимание к гидроочистке в сфере нефтепереработки непрерывно возрастает. Это обусловлено такими объективными факторами, как увеличение доли сернистых и высокосернистых нефтей, углубление переработки нефти и ужесточение требований к качеству нефтепродуктов [1].

Все указанные факторы, заставляют нефтепереработчиков применять более сложные схемы реакторных блоков или использовать современные виды катализаторов требующие более эффективные методы их защиты.

Применяя современные катализаторы в существующих реакторах, необходимо учитывать, что, ранее спроектированные реакторы не рассчитаны на объемы каталитических систем с предполагаемым использованием защитных материалов (реактора рассчитаны только на слой основного катализатора). Применение защитных слоев необходимо в связи с использованием смешенного сырья, поступающего на установку, а именно вовлечение продуктов вторичных процессов в сырье установки. Добавление защитного слоя в существующий реактор, приводит к уменьшению объема основной каталитической системы, необходимой для обеспечения целей установки.

Для решения выделенной проблемы, в настоящий момент реализуется программный комплекс для проектного расчёта реакторного блока, позволяющий проводить расчёты основных критериев для подбора оптимальной компоновки реактора, высоты слоя и характеристик слоя с целью получения необходимого значения по перепаду давления в системе.

Программный комплекс представляет собой клиент-серверную архитектуру.

Клиент представляет собой интерфейс технолога для ввода исходных данных проектирования и получение результатов расчёта (рисунок 1).

ЗД-3-9

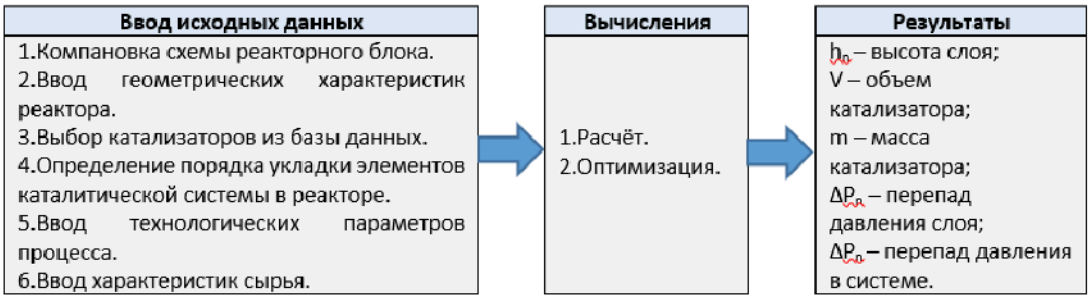


Рис. 1 Основные этапы процесса моделирования

Основной функционал включает в себя выбор и заполнение внутреннего устройства реактора, учитывая известные опорные точки реактора и формы сегмента катализатора. При этом рассчитывается высота, объем, вес. Рассчитав основные характеристики слоя катализатора и при известных входных параметрах процесса, проводится расчет перепада давления (применено уравнение Эргуна). Также в составе программного комплекса реализуются база данных катализаторов, и база данных рассчитанных оптимальных каталитических систем, который представляет собой справочник готовых технических решении с учётом поставленных задач.

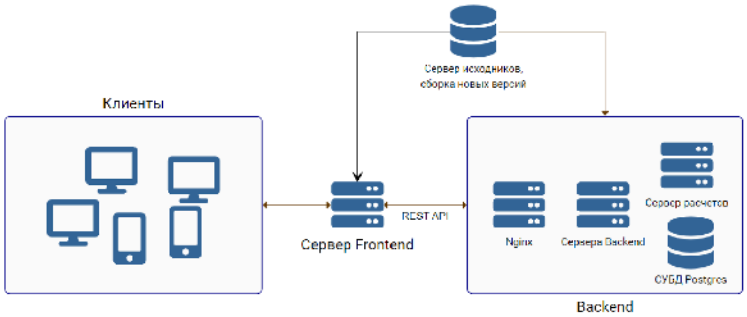


Рис. 2 Схема взаимодействия компонентов программного комплекса

Сервер Frontend необходим для функционирования интерфейса клиентской части и взаимодействия клиентской части с сервером. Backend включает в себя такие компоненты как: Nginx, сервер Backend, сервер расчетов, СУБД Postgres. Сервер исходников и сборки новых версий реализует непрерывную интеграцию и доставку всех компонентов системы (рисунок 2).

Архитектура реализуемого приложения использует современный подход и поддерживает возможное расширение функционала в будущем.

Нефтеперерабатывающее предприятие вместе с производителем катализатора, как правило, имеют прогнозы и решения о схеме загрузки реакторов. Для каждого вида катализаторов и выбранной общей каталитической системы, разработанный программный комплекс позволяет рассчитать перепад давления на каждом слое катализатора и перепад давления системы в целом, что позволит НПЗ с достаточной достоверностью планировать свою производственную программу

Литература:

[1] Ерычев М.А. Гидроочистка нефтяных фракций и катализаторы процесса // VIII Международная научно-практическая конференция. 2020. С. 94-97.

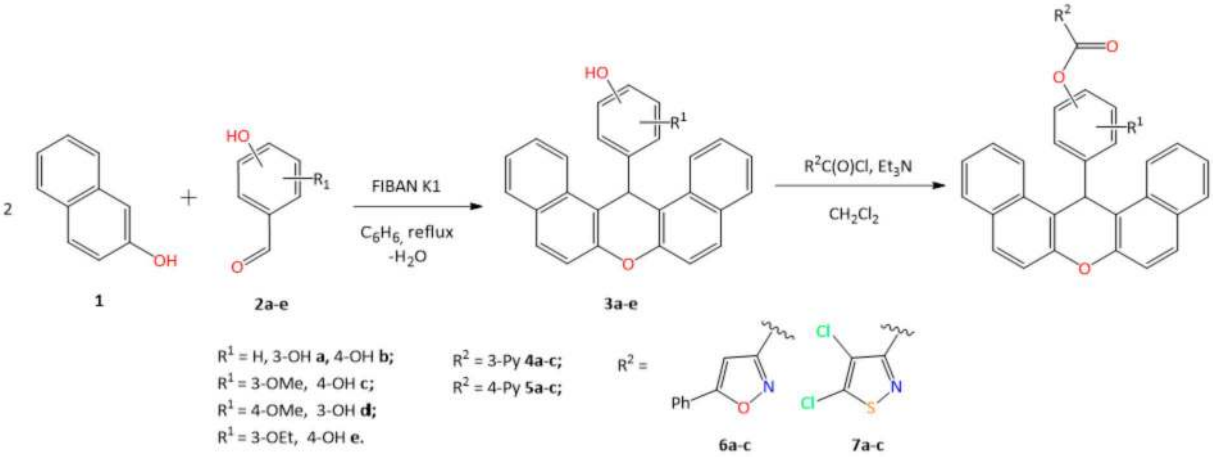
ЗД-4-1

Сульфокатионит ФИБАН К-1 в синтезе 14-замещенных 14*H*-дибензо[a,j]ксантенов

Акишина Е.А.[1], Дикусар Е.А.[1], Филиппович Л.Н.[1], Поликарпов А.П.[1]
1 – Институт физико-органической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь
2 – Международный государственный экологический институт им. А.Д. Сахарова Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь
che.semenovaea@mail.ru

Ввиду широкого спектра применения производных ксантена [1], эти соединения привлекают большое внимание в контексте разработки удобных методов синтеза их новых представителей. Среди различных известных методологий синтеза 14-замещенных-14H-дибензо[a,j]ксантенов реакция между β-нафтолом и альдегидами является самым удобным способом получения этого типа соединений. Тем не менее, ведется поиск новых эффективных гетерогенных катализаторов, позволяющих сделать экспериментальную процедуру простой и экологически чистой [2-4].

Цель настоящей работы состояла в исследовании возможности получения новых 1,2-азольных и пиридиновых производных 14-замещенных-14H-дибензо[a,j]ксантенов с использованием в качестве катализатора доступного сульфокатионита ФИБАН К-1, разработанного и производимого в ИФОХ НАН Беларуси [5]. В предыдущей работе нами показано, что ФИБАН К-1 является эффективным возобновляемым катализатором в синтезе замещенных 1,8-диоксооктагидроксантенов [6].



Конденсацию β-нафтола **1** и различных замещенных гидроксибензальдегидов **2a-e** проводили в присутствии катализатора в кипящем бензоле (или трихлорэтилене) с азеотропной отгонкой воды. Установлено, что возможно проведение реакции в отсутствие растворителя. В процессе реакции конденсации происходила дезактивация катализатора, что исключало его повторное использование. Дальнейшее ацилирование соединений **3a-e** гидрохлоридами хлорангидридов никотиновой, изоникотиновой кислот, а также хлорангидридами 5-фенилизоксазол-, 4,5-дихлоризотиазол-3-

карбоновых кислот в дихлорметане при комнатной температуре приводило к образованию соединений **4-7a-c** с выходом 75-86%.

Литература:

[1] Maia M., Resende D.I.S.P., Durães F., Pinto M.M.M., Sousa E. // Eur. J. Med. Chem. 2021. Vol. 210. № 113085.
[2] Tavakol H., Firouzi M. // Front Chem. 2022. Vol. 10. № 1015830.
[3] Dutta P., Borah R. // Current Chemistry Letters. 2015. Vol. 4. № 3. P. 93-100.
[4] Fekri L. Z., Nikpassand M., Fard H., Marvi O. // Lett. Org. Chem. 2016. Vol. 13. P. 135–142.
[5] Поликарпов А.П., Шункевич А.А., Грачек В.И., Медяк Г.В. // Рос. хим. ж. 2015. Т. 59. № 3. С. 102.
[6] Акишина Е.А., Дикусар Е.А., Поликарпов А.П., Алексеева К.А., Меньшикова Д.И., Курман П.В., Поткин В.И. // ЖОХ. 2023. Т. 93. № 3. С. 338-351.

ЗД-4-2

Жидкофазное аэробное окисление пентадекана в присутствии Ni нафтената, обработанного ультразвуком

Алиева А.З., Керимова У.А., Юнусов С.Г., Алескерова С.М.
Институт нефтехимических процессов им. ак. Ю.Г. Мамедалиева МНО, Баку, Азербайджан
aygundcs@yahoo.com

Ультразвуковые волны способны ускорять химические реакции, за счет эффекта акустической кавитации [1,2]. Эти возможности нами были проэкспериментированы в окислении парафинового углеводорода пентадекана в присутствии никель нафтената, синтезированной в лабораторных условиях по методике, приведенной в литературе [2]. Ультразвуковая обработка (УЗО) катализатора проводилась на кавитационной установке марки «Hielscher» ((Ultrasound Technology, производство Германия) UP200St (рабочая частота-26 kHz), амплитуда, которой варьируется от 20% до 100%, импульсный рабочий цикл составляет $V_{сек}$, от 0,1 до 0,9, (Power) сила подаваемого ультразвука приравнивается = 200W)). В процессе кавитации был использован стеклянный сонатрод марки s26d40 («Hielscher»), с диаметром 40 мм и амплитудой равной 9 μм. Окисление проводилось в стеклянном реакторе барботажного типа [3].

Жидкофазное аэробное окисление C_{15} (100 мл) с применением УЗО, в присутствии $(RCOO)_2Ni$ (T = 135-140^{0}C)

Катали-затор	Кол-во кат-ра, %	УЗО, мин	Время реак., час	К. ч. оксид., мг КОН/г	СЖК		СОЖК	
					Выход, %	К. ч мг КОН/г	Выход, %	К. ч мг КОН/г
$(RCOO)_2Ni$	0.1	1.0	6	60.1	16.1	142.6	2.8	148.9
$(RCOO)_2Ni$	0.5	1.5	3	52.0	14.9	139.6	2.4	141.7

СЖК – синтетические жирные кислоты; ОСЖК – синтетические оксижирные кислоты; К.ч. – кислотное число

Из экспериментальных данных установлено, что с увеличением времени УЗО до 1.5 минуты и количества катализатора до 0.5 % наблюдается ускорение химической реакции, аргументированное показателем кислотного числа, за время реакции сокращенное в 2 раза. Итак, с применением УЗО реализуется концентрация энергии в среде и во времени, способствующее улучшению технологических параметров химической реакции.

Литература:

[1]. Маргулис М.А., Звукохимические реакции и сонолюминесценция // М.: Химия. 1986. С. 47-53.
[2]. Aliyeva A. Z., Ibrahimov H. C., Ismayilov E. G. & et al., Effect of ultrasonic treatment of nanostructured Mn-containing catalyst for the oxidation of petroleum hydrocarbons // Theoretical and Experimental Chemistry. 2019. Vol. 55. № 4. P. 287-292
[3]. Zeynalov E., Friedrich J., Meyer-Plath A., Hidde G., Nuriyev L., Aliyeva A., Cherepnova Y., Plasma-chemically brominated single-walled carbon nanotubes as novel catalysts for oil hydrocarbons aerobic oxidation // Applied Catalysis A: General. 454. P. 115-118.

ЗД-4-3

Размеры наночастиц и распределение оксидных катализаторов в суспензиях и коллоидах

Алиева Н.М., Алиева А.А., Керимова У.А., Мамедов Ф., Гамзаева Г.Н., Мамедов Э.Э.
Институт нефтехимических процессов им. ак. Ю.Г. Мамедалиева МНО, Баку, Азербайджан
kerimova-ulya@rambler.ru

Большие перспективы использования наночастиц в катализе объясняются двумя факторами. Во-первых, с уменьшением размера частиц количество атомов уменьшается в объеме, а количество атомов, распределенных по поверхности, увеличивается, в этом случае удельная поверхность катализатора, состоящего из наночастиц, увеличивается и проявляет большую активность в гетерогенных реакциях. Во-вторых, существует размерный эффект: многие свойства наночастиц зависят от их размера, поэтому, изменяя последний, можно управлять не только активностью, но и селективностью нанокатализатора. Цель исследования – определение размера, распределения по размерам и коэффициента диффузии наночастиц оксидных катализаторов размером от 1 нм до 6 микрон в дисперсных системах методом динамического светорассеяния с использованием спектрометра LB-550, Horiba, (Япония).

Этот метод, известный как фотонная корреляционная спектроскопия или квазиупругое рассеяние света, в первую очередь измеряет броуновское движение макромолекул в растворе в результате «бомбардировки» молекул растворителя. Скорость частицы зависит от вязкости и температуры жидкости, а также от размера и формы наночастицы. Для ДРС анализа достаточно, чтобы взятый образец был частично растворен в растворителе, и было доказано соответствие между размерами наночастиц, рассчитанными этим методом, и результатами, полученными традиционными методами РФА [1]. Кроме того, метод динамического рассеяния света позволяет быстро (за несколько минут) и точно (с ошибкой 1-2%) измерить коэффициенты диффузии макромолекул практически любого размера в растворе. Эти измерения были подтверждены в статьях [2-4].

Для исследования размера частиц взяли растворы 1, 2 и 3 оксидных образцов катализатора, которые растворяли в дистиллированной воде. Исследования проводились при комнатной температуре на анализаторе LB 550 (Horiba, Япония) с мощностью источника излучения 5 мВт и длиной волны 650. Полученные значения размера частиц, коэффициента диффузии и вязкости раствора рассчитывали по формуле Стокса-Эйнштейна [5].

В таблице 1 ниже приведены наименьшие и наибольшие размеры и коэффициенты диффузии частиц TiO_2, $NiO\text{-}Cr_2O_3$, $CoO\text{-}PdO\text{-}Al_2O_3$, образцов катализаторов на основе оксидов в дистиллированной воде, исследованных методом ДРС. Отсюда следует, что

размер изучаемых объектов следует сравнивать с длиной волны света, так как свет падающий на более мелкие частицы, рассеивается одинаково во всех направлениях.

Таблица 1. Параметры образцов, определенные методом динамического рассеяния света

Формулы образцов	Название раствори-телей	Параметры динамического рассеяния света (ДРС)					
		Диаметр частиц в жидкой фазе, nm					Коэффи-цент диффузии, $м^2/с$
		Размеры частиц, nm		Mean, nm	Mode, nm	Median, nm	
		Нижний предел	Верхний предел				
TiO_2	Дист. вода	3.8	8.7	5.4	5.4	5.4	$4.7704\ E^{-11}$
$NiO\text{-}Cr_2O_3$	Дист. вода	3.4	8.7	5.1	5.3	5.1	$5.0741E^{-11}$
$CoO\text{-}PdO\text{-}Al_2O_3$	Дист. вода	388.6	1150.9	629.2	629.2	631.7	$6.1997\ E^{-13}$

Примечание: median — среднее алгебраическое значение распределения плотности наночастиц в растворе, mean — максимальный размер наночастицы на кривой распределения, mode — размер частиц (таблица 1).

Во всех трех образцах частицы распределены по размерам симметрично и равномерно. Во всех трех образцах частицы симметричны и равномерно распределены. Это доказывает, что на основе метода ДРС можно сделать выводы о зависимости распределения частиц от их размера. Коэффициент диффузии наночастиц обратно пропорционален их размеру, то есть с увеличением размера частиц коэффициент диффузии уменьшается(табл.1). Таким образом, доказано, что существует соответствие между распределением частиц по размерам в растворе и данными, полученными в результате экспериментального анализа и следовательно, ДРС может эффективно применяться в коллоидных растворах.

Литература:

[1]. Ларичев Ю. В. Расширенные возможности анализа нанесенных металлических катализаторов и нанокомпозитов методом динамического рассеяния света // Кинетика и катализ. 2022. Т. 63. № 5. С. 676-683.
[2]. Крушенко Г.Г., Решетникова С.Н. Проблемы определения размеров наночастиц // Технологические процессы и материалы. Вестник СибГАУ. 2011. № 2. С. 67–170
[3]. Meyer W. V., Smart A. E., Wegdam G. H., Brown R. G. W. Photon correlation and scattering: introduction to the feature issue. Appl. Opt. 2006. V. 45. P. 2149-2154.
[4]. Khlebtsov B. N., Khlebtsov N. G. On the measurement of gold nanoparticle sizes by the dynamic light scatteringmethod // Colloid Journal. 2011. V. 73. P. 118–127.
[5]. Berne B. J., Pecora R. Dynamic Light Scattering with Applications to Chemistry, Biology, and Physics // Mineola. N.Y. : Dover Publ.. 2000. 384 p.

ЗД-4-4

Каталитическая переработка диоксида углерода в карбонаты: оптимизация параметров процесса

Атласкина М.Е.[1], Маркин З.А.[1,2], Смородин К.А.[1], Крючков С.С.[1], Степакова А.Н.[1], Толмачева М.А.[1], Атласкин А.А.[1], Казарина О.В.[1,2], Воротынцев И.В.[1]

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

2 – Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

atlaskina.m.e@gmail.com

Циклические карбонаты – важные конечные и промежуточный продукты химической промышленности. Благодаря своим отличительным свойствам: стабильности при нагревании, низкой токсичности и легкому разложению в условиях окружающей среды они применяются в качестве растворителей в различных продуктах, таких как литий-ионные батареи, моющие средства, смазочные материалы и добавки к топливу. Также их используют для производства мономеров и полимеров, таких как поликарбонаты, полиэфирные смолы и полиуретаны.

Большой интерес вызывают методы, основанные на использовании диоксида углерода (CO_2) в качестве исходного материала. Один из наиболее привлекательных подходов к получению циклических карбонатов – это каталитическая реакция CO_2 с оксидами олефинов. Она эффективна с точки зрения использования материала и при этом более экологически безопасна, чем традиционный способ с использованием фосгена. Для этой реакции разработано множество катализаторов, включая как гомогенные, так и гетерогенные системы.

В настоящей работе было изучено влияние различных параметров процесса на конверсию и селективность образования целевого продукта – циклического карбоната. В качестве катализатора была использована ионная жидкость - 1-(2-гидроксиэтил)-3-метилимидазолия бромид ([C_2OHmim][Br]). Все реакции проводились в мягких условиях: температура не превышала 90°C, начальное давление составляло 650 кПа. Было показано, что степень превращения исходного оксида (эпихлоргидрина) возрастает с повышением температуры. Так, при температуре 50°C (рис.1a) даже с самым большим количеством катализатора за 4 часа не удалось достигнуть конверсии более 60%. При температурах 70°C (рис.1b) и 90°C (рис.1c) конверсия выше 80% достигается за 3 часа (3 мол.% катализатора) и 2 часа (2 мол.% катализатора), соответственно. Уменьшение времени реакции до 1 часа при температуре 90°C, с использованием 2 мол.% катализатора не приводит к критическому снижению конверсии (рис.1d).

Для всех исследованных в работе температур проведения процесса было показано, что повышение концентрации катализатора ([C_2OHmim][Br]) приводит к снижению

селективности процесса, поэтому оптимальными условиями проведения процесса были выбраны: температура 90°C, время реакции 1 час и количество катализатора 2 мол.%.

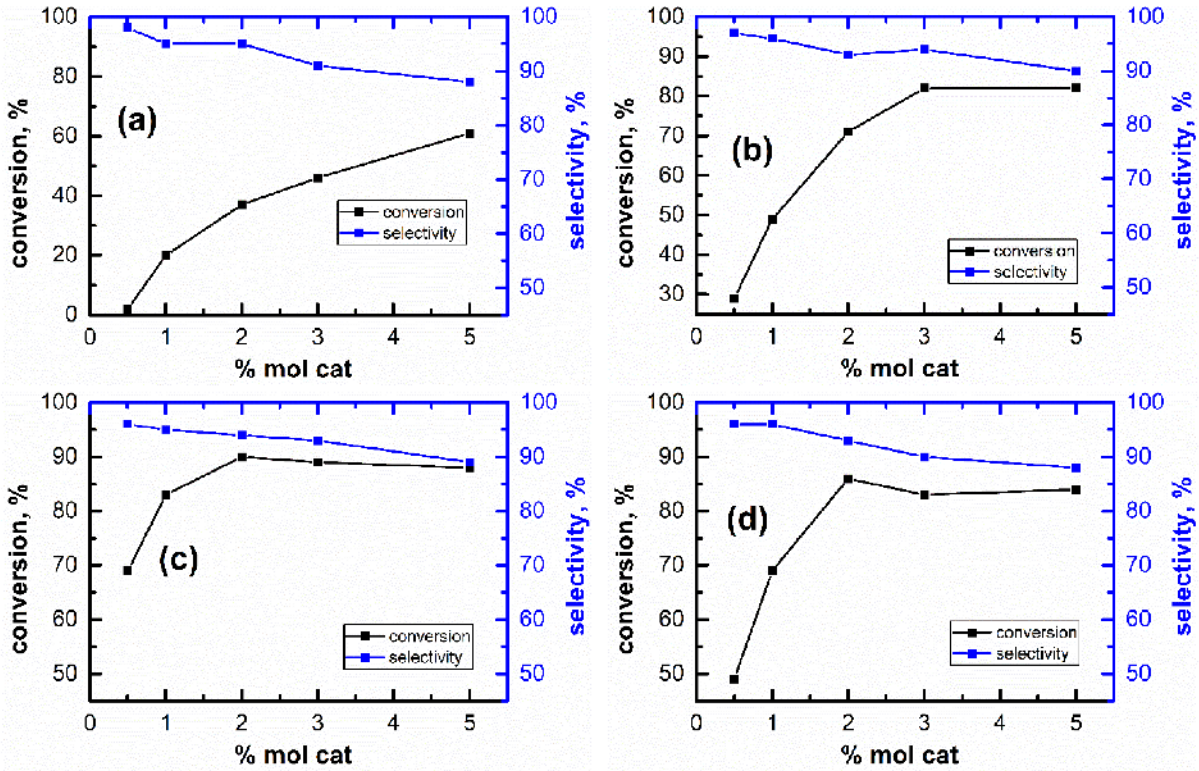


Рис.1. Зависимость конверсии эпихлоргидрина и селективности образования хлорпропиленкарбоната от количества катализатора в различных условиях:
a – 50°C, 4 часа; b – 70°C 3 часа; c – 90°C, 2 часа; d – 90°C, 1 час.
Давление начальное – 650 кПа во всех экспериментах.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 22-79-10302.

ЗД-4-5

Особенности фазовых переходов в цеолитах типа MFI

Аулов М.С., Минцев А.А., Юрьева А.А.
Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова, Новочеркасск, Россия
aulov2002@mail.ru

В современных реалиях довольно остро стоит вопрос о наиболее полном и рациональном использовании природных ископаемых ресурсов в силу их ограниченности. В частности, это касается поиска способов переработки попутного нефтяного газа, выделяющегося при получении нефти и сжигаемого в факелах. Использование попутного газа выступает хорошим способом в получении различных длинноцепочных углеводородов, используемых для улучшения качества бензинового и дизельного топлива. Но для данного процесса требуются специфические катализаторы, над разработкой которых сейчас работают многие в научно-техническом сообществе [1-3].

Широкое распространение в области катализаторов для переработки попутного газа получили катализаторы на основе каркаса цеолитного типа. Цеолиты вызывают повышенный интерес ввиду своей структуры и таких характеристик, как значительный показатель пористости, высокая каталитическая активность, а также высокая селективность. Их структура образована так, что попасть во внутренние области способны молекулы определённого размера. Такие стерические ограничения играют решающую роль в процессах образования сложных углеводородов из поступающих в поры газов.

Как наиболее яркий пример структур класса цеолитов является цеолит типа ZSM-5 (MFI), относящийся к семейству пентасилов. Он успешно демонстрирует себя, как катализатор многих гетерогенных процессов [1-4].

Каталитические свойства пентасилов обусловлены присутствием на их поверхности кислотных центров различной природы. Каталитическая активность цеолита зависит от силы кислотных центров, которые образуются при декатионировании и последующем прокаливании цеолитов и определяется кристаллографическим расположением атомов алюминия в кристаллической решётке ZSM-5.

Согласно теории фазовых переходов Л.Д. Ландау, любой структурный фазовый переход может быть описан математически методами теоретико-группового анализа. В данной работе метод Ландау используется для описания структурного фазового перехода в системе MFI $P2_1/n \rightarrow Pnma$.

Для проведения теоретико-группового исследования фазового перехода по методу Ландау использовалось программное обеспечение ISODISTORT [5] и кристаллографические сервисы Bilbao.

Сравнивая низкосимметричную и высокосимметричную фазы (Рис. 1), по результатам расчётов можно установить, что данный переход является переходом типа смещения.

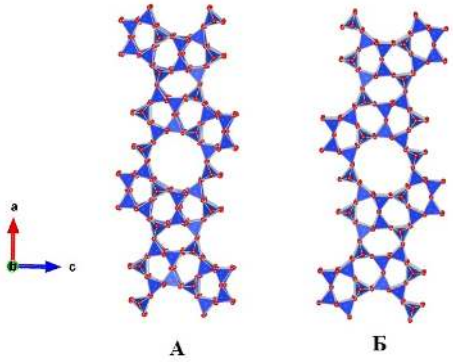


Рис. 1. Низкотемпературная и высокотемпературная фазы цеолиты ZSM-5. А) пространственная группа $P2_1/n$; Б) пространственная группа $Pnma$. Структуры зеркально отражены.

По результатам математического и визуального анализа удаётся выявить значительный вклад обоих неприводимых представлений GM1+ и GM3+, которые приводят к вращательному движению тетраэдрических образований в решётке пентасила. В силу того, что атомы Al жёстко зафиксированы и происходит миграция только атомов кислорода, миграция кислотных центров происходить не должна, однако само движение кислородных атомов должно приводить к изменению суммарной электронной плотности вокруг каждого тетраэдра, в следствие чего происходит перераспределение атомов, компенсирующих избыточный заряд алюминиевых тетраэдров. Например, если в решётку цеолита был введён иной металл-промотор, находящийся в глубине тетраэдрической структуры, то совокупное вращение всех тетраэдров должно привести к миграции атома металла в сторону вращения ближайших тетраэдров. Теоретически такой эффект должен привести к более равномерному распределению иона-промотора по объёму кристаллической решётки и смещению кислотных центров, образующих этот ион.

Таким образом, методом фазовых переходов Ландау было показано, что фазовый переход в решётке цеолита класса MFI $P2_1/n \rightarrow Pnma$ относится к фазовым переходам типа смещения. В ходе фазового перехода решётка испытывает незначительные изменения в размерах и элементах симметрии, поэтому размеры и характер пор, каналов и иных топологических образований в ходе процесса не изменяются. Высокотемпературная фаза цеолита ZSM-5 (MFI) проявляет значительную каталитическую активность во многих процессах синтеза или реформинга углеводородов в слое катализатора.

Литература:

[1] Хамзина, Ш. С. Каталитическая ароматизация попутного нефтяного газа на цеолитных катализаторах как метод его утилизации / Ш. С. Хамзина, И. Г. Лапшин // Молодой ученый. – 2018. – № 20(206). – С. 119-121.

[2] Получение арктического дизельного топлива из попутного нефтяного газа / А. А. Меркин, А. П. Савостьянов, Р. Е. Яковенко, Г. Б. Нарочный // Деловой журнал Neftegaz.RU. – 2017. – № 11(71). – С. 62-66.

[3] Синева, Л. В. Роль цеолита в синтезе Фишера-Тропша на кобальт-цеолитных катализаторах / Л. В. Синева, Е. Ю. Асалиева, В. З. Мордкович // Успехи химии. – 2015. – Т. 84, № 11. – С. 1176-1189.

[4] Structure of toluene6.4-ZSM-5 and the toluene disproportionation reaction on ZSM-5 / Nishi, Koji, Hidaka // Acta Crystallographica Section B. — 2005. — № 61. — С. 160-163.

[5] ISODISPLACE: An Internet Tool for Exploring Structural Distortions. / B. J. Campbell, H. T. Stokes, D. E. Tanner, D,M and. // J. Appl. Cryst.. — 2006. — № 39. — С. 607-614.

ЗД-4-6

Прямой синтез жидких углеводородов из CO_2 с использованием гибридных сокристаллизованных цеолитных структур

Афокин М.И., Старожицкая А.В., Матевосян, Д.В., Баженов С.Д.
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия
m_afokin@ips.ac.ru

Развитие нефте- и газохимии изменило представление о CO_2 как об отходе промышленности и показало возможность его использования в качестве источника углерода во многих производственных цепочках. Одним из таких направлений является прямая конверсия CO_2 в жидкие углеводороды через стадию синтеза метанола. Перспективный подход к реализации данного процесса заключается в применении тандемных катализаторов, состоящих из метанольной компоненты на основе оксидов CuO и ZnO, и компоненты синтез углеводородов на основе гибридных сокристаллизованных цеолитных структур MFI/MEL и MFI/MCM-41 [1].

В данной работе проведено исследование процесса прямого синтеза жидких углеводородов из CO_2 на тандемных катализаторах с послойной загрузкой компонентов в проточно-циркуляционном режиме при давлении 10.0 МПа и температуре 340^{o}C. Показано, что применение в качестве цеолитного компонента катализатора гибридной структуры MFI-MEL приводит к увеличению выхода жидких углеводородов с 27 мас. С % до 35 мас. С % вместо стандартного MFI. Это обусловлено ростом выхода ароматических соединений на 6,5 мас. С %. При этом, использование структуры MFI/MCM-41 продемонстрировало крайне низкий выход жидких углеводородов (менее 4 мас. С %), ввиду того, что добавление структуры MCM-41 с одной стороны увеличивает долю мезопор в катализаторе, но при этом проявляется низкую активность в целевой реакции.

Помимо этого, было показано, что распределение продуктов практические не изменилось для структур с разной кислотностью (MFI/MEL и стандартный MFI), в то время как в случае мезопористого образца (MFI/MCM-41) наблюдалось значительное перераспределение продуктов с ростом селективности образования ароматических углеводородов вместо изоалканов. Полученные данные демонстрируют, что в условиях высокого давления, кислотные свойства не оказывают существенного влияния на распределении продуктов, поскольку скорости вторичных реакций углеводородов играют более важную роль, чем скорости образования первичных этилена и пропилена, и более важное характеристикой является объем мезопор.

Благодарности: Работа выполнена за счет средств государственного задания ИНХС РАН (FFZN-2022-0004 Улавливание и утилизация диоксида углерода № 123012300040-4).

Литература:

[1] Magomedova, M. V.; Starozhitskaya, A. V.; Davidov, I.A.; Tsaplin, D.E.; Maximov, A.L. // Catalysts. 2023. V. 13. P. 570.

ЗД-4-7

Олигомеризация альфаолефинов в присутствие Al-RCl каталитических систем

Ахундова К.М., Юнусов С.Г., Ибрагимова М.Дж., Заманова Л.С., Ибрагимова З.М., Агаев У.И.

Институт нефтехимических процессов им. акад. Ю.Г. Мамедалиева Министерства науки и образования Азербайджана, Баку, Азербайджан

Konul.akhundova83@mail.ru

Проведены лабораторные испытания процесса олигомеризации альфаолефинов в присутствие системы Al-RCl (RCl-бутилхлорид (БТХ), изобутилхлорид (ИБТХ), 1.2-дихлорэтан (ДХЭ)). Процесс проводился после удаления с поверхности алюминия оксидной пленки в режиме *in situ* путем постепенного введения альфаолефинов в реакционную зону. Активация металлического Al в системах Al-БТХ и Al-ИБТХ проводилась алкилхлоридом, а в системе Al-ДХЭ - введением активирующего компонента ($AlCl_3$). Проведенные исследования показывают изменение показателей реакции олигомеризации в зависимости от природы используемого RCl и массового соотношения Al:RCl. Регулировать температуру процесса олигомеризации октена-1 в присутствие системы Al-ИБТХ сложнее из-за большей экзотермичности этой реакции. по сравнению с реакцией в присутствие БТХ. Учитывая это, олигомеризацию октена-1 проводили при массовом соотношении Al:ИБТХ:Октен-1=0.5:4.4:143, в температурном интервале 80-100^{0}C в течение 2.40 ч, выход олигомеризата при этом составил 90.37 %масс., выход фракции с $T_к$ >350 ^{0}C - 69.76 %масс. При использовании же системы Al:БТХ:Okten-1 в массовом соотношении 0.5:15:143 выход фракции с $T_{к.}$>350^{0}C при олигомеризации октена-1 в течение 8 часов составил 88.45%масс.

Таблица 1. Показатели реакции олигомеризации октена-1 в режиме *in situ* в присутствие систем Al-БТХ, Al-ИБТХ и Al-ДХЭ

Показатели	Массовые соотношения Al:RCl:Октена-1		
	Al:БТХ:Октен-1 0.5:15:143	Al:ИБТХ:Октен-1 0.5:4.4:143	Al:ДХЭ:Октен-1 0.5:50.6:143
Температура олигомеризации, ^{0}C	80-85	80-100	80-85
Время олигомеризации, час	8.0	2.40	11
Степень превращения Al, %масс.	73.0	29.8	40
Степень превращения алкилхлорида, %масс	95	100	75.37
Степень превращения октена-1, %масс.	89.52	90.37	64.39
Выход фракции с Тк>350 ^{0}C,%масс.	88.45	69.76	79.57

При использовании системы Al:ДХЭ:Okten-1=0.5:50.6:143 в присутствие активатора $AlCl_3$, взятого в количестве 0.3-0.4%масс относительно Al, превращение октена -1происходит всего на 64.39%масс.

Синтез каталитического комплекса, полученного взаимодействием Al с ДХЭ в среде растворителя и процесс олигомеризации альфаолефинов в его присутствие в режиме *ex situ* известен из предыдущих исследований [1-4]. Сравнение полученных результатов экспериментов показывает, что проведение процесса олигомеризации альфаолефинов с участием Al-ДХЭ в режиме *in situ* позволяет предотвратить использование дополнительных количеств растворителя и компонентов катализатора, а также сократить время и энергетические потери. Установлено, что при олигомеризации олефинов в режиме in situ смолообразования не наблюдается. Методом ИК-спектроскопии выявлено, что олигомерные фракции с $T_{к.}$ >350 ^{0}C, полученные в присутствие всех трех систем обладают одинаковым структурным составом и состоят в основном из -CH_3, -CH_2-групп, характерных для насыщенных и нафтеновых углеводородов. Олигомерные фракции с $T_{к.}$ >350 ^{0}C характеризуются плотностью 0.8264-0.8305 г/см^3, йодным числом 0.45÷0.53, температурой застывания -45÷-60^{0}C.

Таким образом, результаты проведенных исследований позволяют утверждать, что использование Al-БТХ в процессе олигомеризации более целесообразно по сравнению с применением ДХЭ и ИБТХ. Олигомеризация олефинов предлагаемым способом одновременно с исключением использования дополнительных количеств растворителя и катализатора, способствует упрощению процесса и, изменяя соотношение компонентов реакции позволяет улучшить свойства получаемых продуктов.

Литература:

[1] H.J.Ibragimov, K.M.Gasimova, Z.M.Ibragimova, I.V.Kolchikova, Mai M. Khalaf, A.E.Alieva. Synthesis and study of bimetallic catalytic systems formed in situ by aluminum, 1, 2-dichloroethane and Fe (III), Ni (II), Mn (II) chlorides. Journal of Advances in Chemistry. 2013, Vol. 3, No.1, p.120-132.

[2] H. C. Ibragimov, E. H. Ismailov, K. M. Gasimova, Yu. H. Yusifov, Z. M. Ibragimova I. V. Kolchikova. Bimetallic Aluminum Complexes Modified with Chloride Ions of Mn (II), Fe (III), and Ni (II) for Pyrocondensate Oligomerization. International Research Journal of Pure & Applied Chemistry, 2013, vol.3, iss.4, p. 428-440

[3] J. Ibragimov K.M. Gasimova Z.M. Ibragimova, G.F. Gasimova. Synthesis of petroleum polymer resin by catalytic polymerization of pyrocondensate and its fractions. American Chemical Science Journal. 4(1): 97-104, 2014

[4] H.C. İbrahimov, Sh. A.Alizade, K.M. Akhundova, R. H.Ahmadova. About the oligomerization of hexene-1 in the presence of an aluminum-based catalytic complex modified with chromium salt. 10^h Rostocker International Conference:Thermophysical properties for technical thermodynamics", 09-10 september 2021, Rostock, Germany, p.114

ЗД-4-8

Кинетика и механизм фотокаталитического разложения органических соединений на гетеропереходах II типа Bi_2WO_6/WO_3

Белоусов А.С., Пархачева А.А., Сулейманов Е.В.
Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
belousov@ichem.unn.ru

Низкая фотокаталитическая активность полупроводников во многих случаях объясняется быстрой рекомбинацией электроно-дырочных пар. Одним из наиболее исследуемых способов пространственного разделения электронов и дырок является создание гетеропереходов [1]. В данном исследовании гидротермальным способом были синтезированы гетеропереходы Bi_2WO_6/WO_3 в соответствии с хорошо известной методикой [2]. Полученные композитные фотокатализаторы были промаркированы как BWOW-*X*, где *X* = 1, 2, 3, 4 и 5 соответствуют массовому соотношению Bi_2WO_6/WO_3 – 3:1, 2:1, 1:1, 1:2 и 1:3. Активность гетеропереходов изучали в фотокаталитическом разложении метиленового синего (MB), фенола (Ph), левофлоксацина (LFX), изониазида (INH), дибензотиофена (DBT). Фотокаталитические эксперименты проводили на лабораторной установке периодического действия с использованием светодиодной лампы мощностью 30 Вт в качестве источника видимого излучения (λ = 420–600 нм). Для определения фотокаталитической активности использовали водные растворы MB, LFX и INH (20 мг·л$^{-1}$), Ph (10 мг·л$^{-1}$) и раствор DBT в *н*-додекане (200 ppm S).

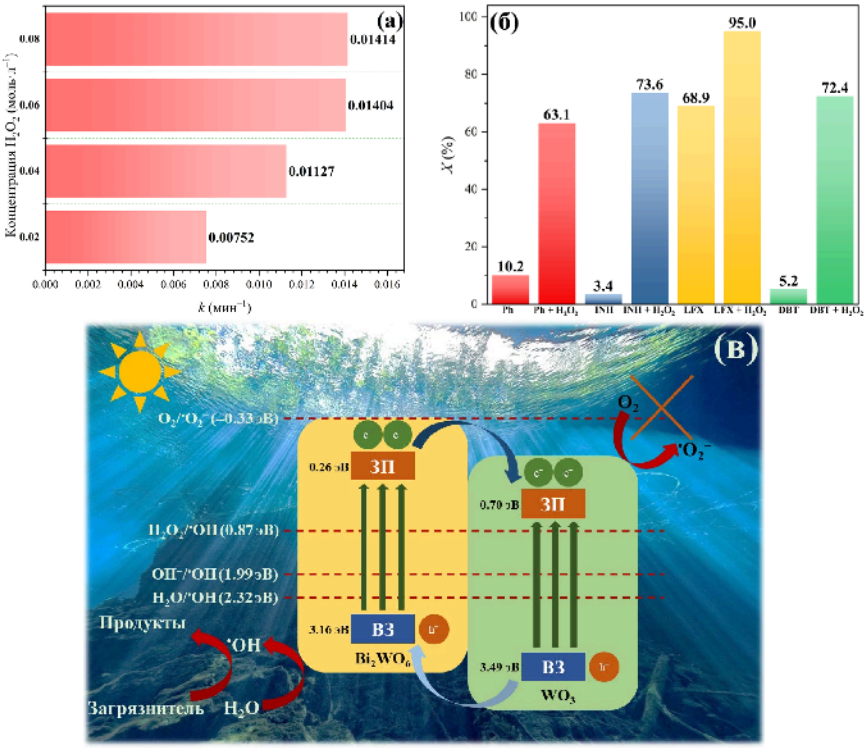


Рис. 1. (а) Влияние концентрации H_2O_2 на скорость реакции разложения MB на BWOW-5. (б) Фотокаталитическая активность BWOW-5 в разложении Ph, LFX, INH и DBT. (в) Механизм разложения органических соединений на гетеропереходе BWOW-5.

Предварительные эксперименты показали, что при концентрации фотокатализатора 1.0 г·л$^{-1}$ наибольшая конверсия МВ без учета вклада адсорбции (X) в течение 360 мин (48.1%, константа скорости псевдопервого порядка (k) – 0.00196 мин$^{-1}$) достигается при использовании гетероперехода BWOW-5. При этом оптимальной концентрацией материала BWOW-5 является 0.8 г·л$^{-1}$ (X = 51.5%, k = 0.00215 мин$^{-1}$). Дальнейшее увеличении степени превращения МВ в присутствии BWOW-5 возможно при добавлении в реакционную массу небольших количеств пероксида водорода. Как показано на рис. 1(а), заметный рост скорости фотокаталитической реакции наблюдался в интервале концентраций H_2O_2 0.02–0.06 моль·л$^{-1}$. Дальнейшее повышение концентрации окислителя не приводило к существенному изменению скорости реакции, что позволяет считать концентрацию H_2O_2 0.06 моль·л$^{-1}$ оптимальной. Необходимо отметить, что добавление H_2O_2 позволило сократить время фотокаталитической реакции до 180 мин, а степень превращения МВ в оптимальных условиях без учета вклада адсорбции достигала 90%.

На рис. 1(б) показано, что предлагаемый гетеропереход показывает высокую активность в разложении Ph, LFX, INH и DBT. Улучшенные фотокаталитические свойства BWOW-5 по сравнению с немодифицированными Bi_2WO_6 (BWO) и WO_3 (WO) объясняются образованием гетероперехода II типа, как это показано на рис. 1(в).

Для оценки положения валентной зоны (ВЗ) и зоны проводимости (ЗП) использовалась корреляция между электроотрицательностью соединения и сродством к электрону [3]. Для исследования механизма разложения органических соединений на BWOW-5 (в отсутствие и в присутствии H_2O_2) были проведены эксперименты с добавлением в реакционную массу изопропилового спирта, акриламида и ЭДТА-2Na, которые являются захватчиками $^{\bullet}OH$, $^{\bullet}O_2^-$ и h^+ соответственно. Было установлено, что ключевую роль в реакции играют гидроксильные радикалы ($^{\bullet}OH$) и дырки (h^+), поскольку добавление изопропилового спирта и ЭДТА-2Na приводило к значительному снижению конверсии. Эти наблюдения справедливы как в случае добавления H_2O_2, так и при его отсутствии в реакционной смеси.

В заключении необходимо отметить, что разработка эффективных гетеропереходов II типа является перспективным способом создания многофункциональных материалов с улучшенной фотокаталитической активностью.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FSWR-2023-0024).

Литература:

[1] Belousov A.S., Parkhacheva A.A., Suleimanov E.V. et al. // Mater. Today Chem. 32 (2023) 101633.
[2] Jia Y., Zhang X., Wang R. et al. // Appl. Surf. Sci. 618 (2023) 156636.
[3] Xu B., An Z., Li M. et al. // J. Environ. Chem. Eng. 11 (2023) 111522.

3Д-4-9

Синтез оксида олова из водорастворимых прекурсоров и окислением сульфидного шаблона, их роль в процессах фотокаталитического и сонофотокаталитического окисления родамина Б

Бикяшев Э.А.[1], Назаренко А.В.[2], Зайченко С.Б.[3]
1 – Химический факультет ЮФУ, Ростов-на-Дону, Россия
2 – Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия
3 – НИИ физической и органической химии ЮФУ, Ростов-на-Дону, Россия
eabikyashev@yandex.ru

В качестве олово-содержащих прекурсоров использованы пентахлорид $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ и металлическое олово. Синтез оксида олова SnO_2 выполнен с использованием гидротермальной технологии: 1) в процессе термосольволиза пентахлорида в этаноле и изопропаноле; 2) осаждением из хлоридного и азотнокислого (получен растворением олова в холодной азотной кислоте) растворов аммиаком с последующей гидротермальной обработкой; 3) окислением в гидротермальных условиях предварительно полученного дисульфида SnS_2 пероксидом водорода. Методом рентгеновской дифракции установлено, что во всех случаях был получен слабо окристаллизованный SnO_2 (рис. 1a). Фазы, полученные из спиртовых растворов, окристаллизованы лучше. Соответствующие материалы в дальнейшем обозначаются: **SnO_2**_Eth., **SnO_2**_Isopr., **SnO_2**_Chl., **SnO_2**_Nitr. В фазе, полученной окислением дисульфида, SnS_2 рентгенографически не регистрируется. Однако EDX-анализ (рис. 1b) показывает наличие ~5 ат.% серы. Косвенно этот вывод подтверждают результаты мессбауэровской и рамановской спектроскопии. Соответственно, материалу приписана аббревиатура **S'SnO_2**.

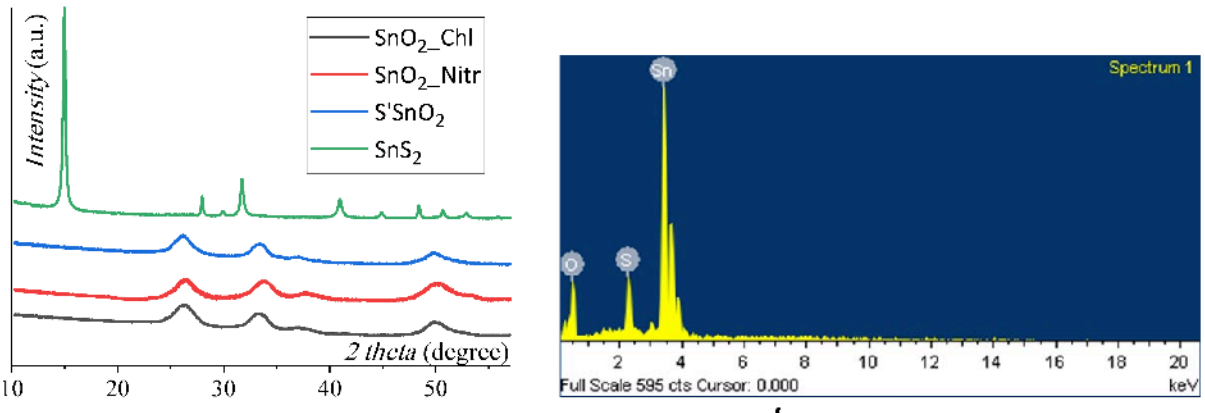


Рис. 1. Дифракционные профили некоторых синтезированных фаз (a) и EDX-спектр S'SnO_2 (b)

Исследование микроструктуры показало, что средний размер кристаллов/агломератов максимален в **SnO_2**_Eth., **SnO_2**_Isopr и минимален (~0.1-3.0 мкм) с преобладающе слоистым габитусом в **S'SnO_2**. Это коррелирует со структурой кристаллов дисульфида, который выступил в данном случае в роли трафарета, шаблона.

Исследование полного диффузного оптического отражения подтвердило, что ширина запрещенной зоны полученных материалов определяется непрямыми

разрешенными переходами и несколько уменьшается в ряду **SnO_2**_Chl., **SnO_2**_Nitr. (3.4 эВ), **SnO_2**_Eth., **SnO_2**_Isopr. (~3.3 эВ), **S'SnO_2** (~3.1 эВ). Оптическое поглощение **SnO_2**_Nitr. и **S'SnO_2** характеризуется явными дополнительными полосами, по-видимому, вызванными повышенной дефектностью в анионных подрешетках.

Полученные материалы были исследованы в роли потенциальных фотокатализаторов (ФК) аэробного окисления родамина Б (RhB) при облучении лампами УФ (λ = 254nm) и имитирующими солнечный спектр (ИСС). В ряде экспериментов с лампами ИСС одновременно использовалась ультразвуковая (УЗ) обработка (сонофотокатализ СФК) с мощностью источника УЗ 80-360-480 Вт.

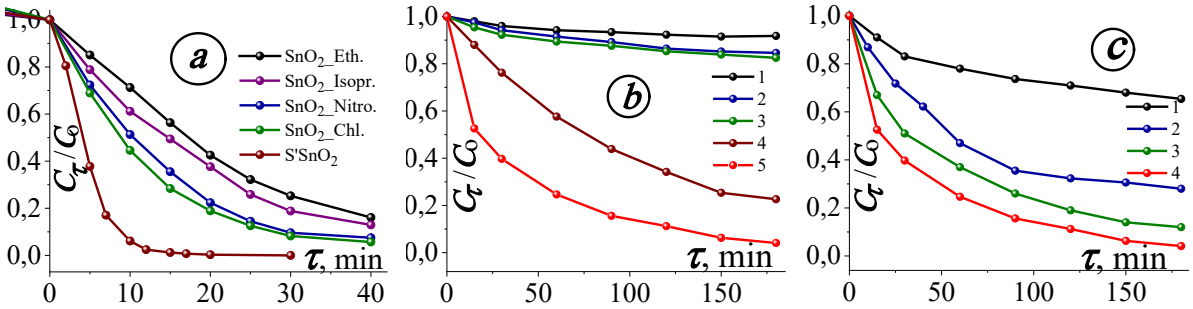


*Рис. 2. (**a**) – Кинетика деградацию RhB в результате ФК (лампа УФ).*
*(**b**) – Кинетика деградации RhB в результате фотолиза (ИСС) - **1**, сонолиза (480 Вт) - **2**, сонофотолиза (480 Вт/ИСС) - **3**, сонокатализа (480 Вт/**S'SnO_2**) - **4**, СФК (480 Вт/ИСС/**S'SnO_2**) - **5**.*
*(**c**) – Кинетика деградации RhB в результате СФК:*
*480 Вт/ИСС/**SnO_2_Chl.** - **1**, 80 Вт/ИСС/**S'SnO_2** - **2**; 360 Вт/ИСС/**S'SnO_2** - **3**; 480 Вт/ИСС/**S'SnO_2** – **4**.*

Из рис. 2a видно, что максимальную ФК активность проявляет материал **S'SnO_2**, что может быть связано как с его высокой удельной поверхностью, так и с надежным разделением фотоиндуцируемых носителей заряда на дефектах структуры, за счет сопряжения зонных структур оксидной фазы и сульфидной примеси. В этих условиях (λ = 254nm, W = 15 Вт, τ = 40 min) примерно 40% деградации красителя проходит за счет фотолиза. Каталитический характер дополнительного эффекта доказан 4-5 кратным повторением результатов экспериментов с одной и той же пробой материала. По данным спектрофотометрии и хроматографического анализа при использовании **S'SnO_2** разложение RhB через 20' практически завершается: сохраняется некоторое количество деэтилированной формы и низкомолекулярные продукты: бензойная, фталевая и несколько дикарбоновых кислот. Через 30' минеразуются все ароматические кислоты. Дополнительное введение фиксаторов активных частиц позволило установить преобладающую роль синглетного кислорода в процессах ФК окисления красителя.

При использовании лампы ИСС деградация RhB сильно замедляется, все материалы, кроме **S'SnO_2**, в основном обеспечивают его деэтилирование.

Результаты, представленные на рис. 2b и рис. 2c, доказывают ключевую роль ультразвуковой активации процесса. Трехчасовая СФК процедура с использованием **S'SnO_2** позволяет полностью разложить RhB. Замена материала на **SnO_2**_Chl резко снижает кинетику деградации, особенно в отношении фотохромной системы RhB.

ЗД-4-10

Фотокаталитическая деградация тетрациклина в присутствии фосфидированного g-C_3N_4 в ультрафиолетовом и видимом диапазонах

Тонкова А.А.[1], Бикяшев Э.А.[1], Михейкин А.С.[2], Зайченко С.Б.[3]
1 – Химический факультет ЮФУ, Ростов-на-Дону, Россия
2 – Физический факультет ЮФУ, Ростов-на-Дону, Россия
3 – НИИ физической и органической химии ЮФУ, Ростов-на-Дону, Россия
tonkova@sfedu.ru

В настоящей работе описываются структурные изменения в слоистом нитриде углерода, легированном фосфором и фотокаталитическая активность полученных материалов применительно к разложению тетрациклина (TCN) в УФ диапазоне и при использовании лампы, имитирующей солнечный спектр (ИИС).

Синтез материалов выполнялся методом термического разложения фосфористой кислоты в смеси с меламином при 550°C (4 часа) без доступа воздуха в мольных соотношениях 1/50, 1/25, 1/10, 1/5, 1/2, 1/1. В тексте использованы следующие обозначения продуктов: g-C_3N_4, P'CN=1/50… P'CN=1/1.

Дифрактограммы образцов с малой долей легирования свидетельствуют о сохранении исходной C-N-сетки. Это можно объяснить внедрением атомов фосфора в межслоевые щели. Более глубокое модифицирование (P'CN=1/2 и др.), видимо, приводит к неупорядоченному внедрению атомов фосфора в структуру слоев [2].

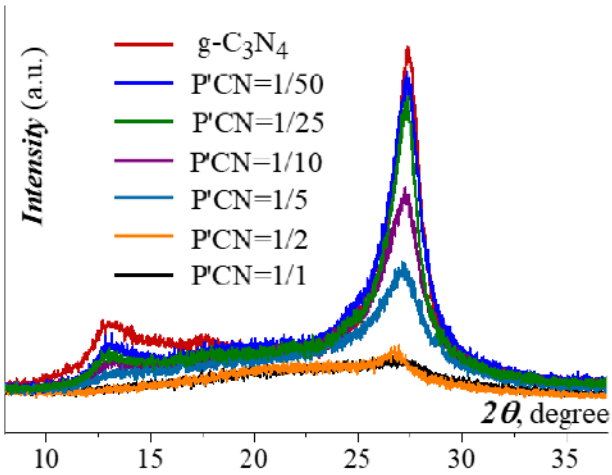


Рис. 1 – Фрагменты дифракционных профилей исследованных фаз.

На рис. 2a представлена трансформация спектров поглощения раствора TCN в ходе фотокатализа с использованием материала P'CN=1/50. Наблюдаются две основные полосы поглощения: кинетику разложения тетрациклина оценивали по интенсивности полосы на 275 нм. Результаты кинетических экспериментов обобщены на рис. 2b.

Для исследования возможного механизма превращений в облучаемые растворы дополнительно вводились следующие "ловушки" активных промежуточных форм:

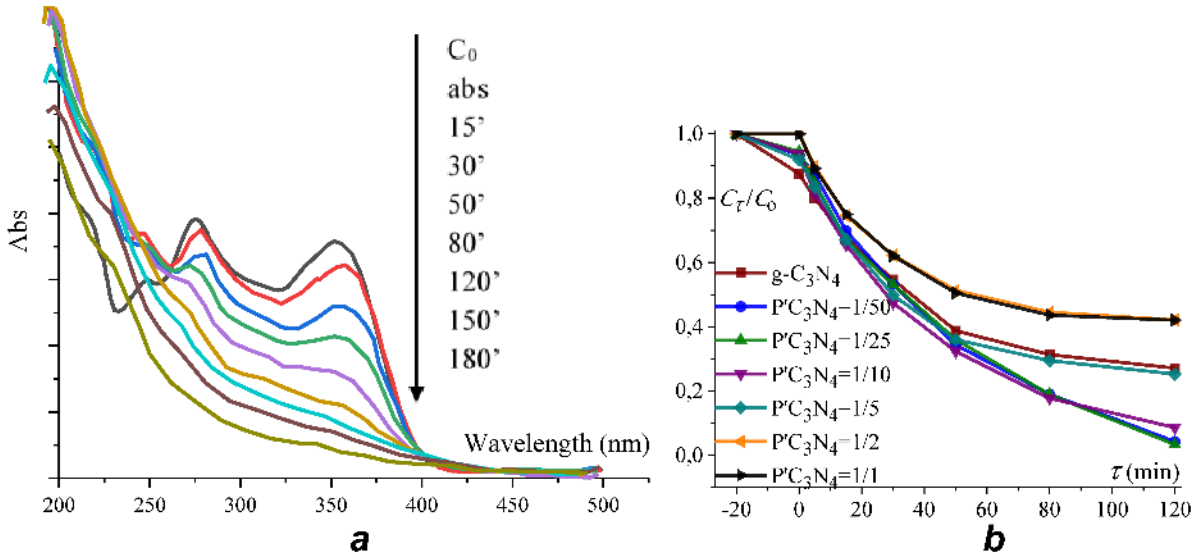


Рис. 2. ***a*** *– Кинетика фотокаталитического разложения тетрациклина в присутствии разных исследованных материалов.;* ***b*** *– Трансформация спектра поглощения тетрациклина в процессе его облучения в присутствии P'CN=1/50.*

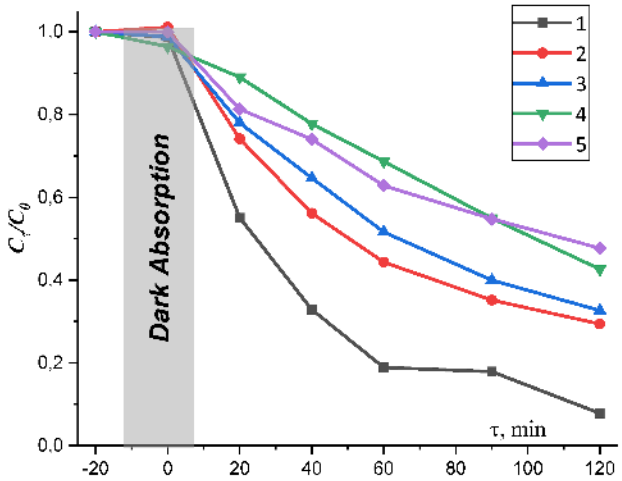


Рис. 3 – Кинетика фотолиза и фотокаталитического разложения тетрациклина в растворе с ловушками радикалов: 1 – фотокатализ в присутствии P'CN=1/25;
2 – фотокатализ в присутствии оксалата аммония; 3 – фотокатализ в присутствии этанола;
4 – фотокатализ в присутствии аскорбиновой кислоты; 5 – фотолиз.

аскорбиновая кислота ($\cdot O_2^-$), этанол ($HO\cdot$) и оксалат аммония (h^+). Их влияние на эффективность разложения тетрациклина показано на рисунке 3. Напрашивается вывод, что аскорбиновая кислота эффективно блокирует поверхность катализатора, и разложение TCN в этом случае проходит исключительно за счет фотолиза. Полученные результаты позволяют предполагать, что в лимитирующих стадиях окисления антибиотика участвуют активные формы кислорода, в первую очередь надпероксид-анион.

Дополнительно нами были попытки фотокаталитического окисления TCN при облучении лампой ИСС, в том числе с одновременной дополнительной УЗ активацией (сонофотокализ). Однако, степень разложения антибиотика оказалась невысокой: ~25 и 40% соответственно.

ЗД-4-11

Пленочные гетероструктуры $CoWO_4$-WO_3-TiO_2, сформированные методом плазменно-электролитического оксидирования на титане

Будникова Ю.Б.[1,2], Васильева М.С.[1,2], Егоркин В.С.[1]
1 – Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
2 – Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия
budnikova.iub@mail.ru

Полупроводниковые фотокатализаторы широко исследуют в качестве новых материалов для очистки окружающей среды от загрязняющих веществ, среди которых особое внимание привлекают вольфраматы переходных металлов, в том числе комбинируемые с другими полупроводниками, благодаря их способности работать как в ультрафиолетовом, так и в видимом свете [1]. Как правило, вольфраматы металлов производятся в виде порошков, что затрудняет их широкое практическое применение из-за необходимости отделения порошкового катализатора в конце технологического цикла и сложности его использования в проточных системах. Эта проблема может быть решена иммобилизацией фотоактивного вещества на поверхности твердой подложки. Одним из перспективных методов одностадийного осаждения полупроводниковых оксидных структур на поверхности металлических подложек является плазменное электролитическое окисление (ПЭО) - электрохимическое формирование оксидных слоев на вентильных металлах в условиях действия на границе раздела металл/электролит искровых или микродуговых электрических разрядов.

В настоящей работе пленочные композиты Ti/TiO_2-WO_3-$CoWO_4$ были получены одностадийным методом ПЭО в гальваностатическом режиме при i = 0.1 и 0.2 А/см^2 в течение 10 мин. В качестве электролитов использовали водные растворы, содержащие 0.05 М $Co(CH_3COO)_2$, 0.05 М ЭДТА (комплекс Co(II)-ЭДТА), 0.15М Na_2WO_4, в том числе с добавлением 0.1 М $Na_2B_4O_7$ (образцы Ti/CoW и Ti/BCoW).

По данным рентгенофазового анализа оба образца содержат TiO_2 в модификации анатаз, WO_3 и $CoWO_4$. Результаты энергодисперсионного анализа показывают, что содержание кобальта в Ti/BCoW образце в ~1.5 выше чем в Ti/CoW. То есть добавление $Na_2B_4O_7$ в электролит способствует лучшему встраиванию компонентов раствора в покрытие. Рассчитанные методом Тауца значения ширины запрещенной зоны E_g оказались практически одинаковыми и составили 2.6 и 2.5 эВ для Ti/CoW и Ti/BCoW, соответственно.

На рис. 1а представлены графики Мотта-Шоттки для сформированных композитов, из которых видно, что кривая для образца Ti/BCoW имеет 2 наклона, положительный и отрицательный, что говорит о наличии p-n- переходов. На кривой для композита Ti/CoW наблюдается один наклон, отвечающий n-переходу. Известно, что $CoWO_4$ является полупроводником p-типа [2], а TiO_2 и WO_3 - полупроводники n-типа, и тот факт, что у

образца Ti/BCoW наблюдается 2 линейных участка с положительным и отрицательным наклоном, может говорить о наличии в нем большего количества $CoWO_4$.

Результаты фотокаталитической деградации метилового оранжевого (МО) (10 мг/л, pH 6,8, 10 ммоль/л H_2O_2) в присутствии синтезированных композитов при облучении УФ светом представлены на рис. 1а. В обоих случаях деградация МО достигает более 80%, что значительно превышает результаты холостого опыта (20%). Чтобы исследовать различные реакционноспособные частицы, участвующие в реакции деградации МО в присутствии синтезированных композитов провели фотокаталитические исследования в присутствии поглотителей реакционноспособных частиц: бензихинон (BQ), $Na_2C_2O_4$ и t-BuOH ($\bullet O^{2-}$, h+ дырок и •OH). Как видно из рис. 1а, эффективность деградации МО уменьшается в порядке $Na_2C_2O_4$ > t-BuOH > $K_2S_2O_8$ > BQ. В наибольшей степени эффективность деградации МО снижается при добавлении BQ, который является поглотителем (ловушкой) супероксидных радикалов. Это указывает на то, что супероксидный радикал $\bullet O^{2-}$ является основной реакционноспособной частицей, ответственной за деградацию МО. За $\bullet O^{2-}$ следуют •OH радикалы и дырки h^+, которые играют второстепенную роль в деградации МО.

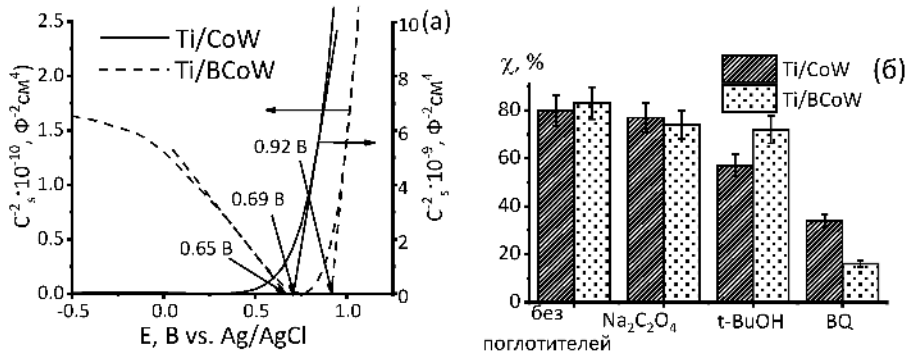


Рис. 1. Графики Мотта-Шоттки ПЭО-слоев (а) и степень деградации МО в присутствии фотокатализаторов без/ и в присутствии различных поглотителей под действием УФ света

Таким образом, одностадийным методом ПЭО на титане получены p-n-гетероструктуры $CoWO_4$-WO_3-TiO_2, активные в деградации МО при облучении УФ светом.

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН № FWFN (0205)-2022-0001.

Литература:

[1] Alharthi F.A., Alanazi H.S., Alsyahi A.A., Ahmad N. // Nanoparticles. Crystals. 2021. V. 11. N. 5. P. 456.

[2] Güy N., Atacan K., Ozacar M. // Renewable Energy. 2022. V. 195. P. 107-120.

ЗД-4-12

Влияние условий синтеза на каталитическую активность углеродных материалов, допированных фталоцианинами кобальта и меди

Виноградов К.Ю., Давыдов В.М., Шафигулин Р.В., Буланова А.В.
ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» (Самарский университет), Самара, Россия
winyur@yandex.ru

Одной из задач «зелёной» химии является разработка экологически чистых методов генерации электроэнергии. В этом направлении исследований особое внимание уделяется водородной энергетике, а именно – топливным элементам (ТЭ), которые отличаются высокой эффективностью, бесшумностью и надёжностью. Тем не менее, несмотря на множество достоинств, ТЭ имеют важный недостаток, препятствующий массовому распространению – высокую цену, связанную с использованием платиновых катализаторов на электродах. Сейчас активно ищутся более доступные и эффективные заменители [1-3]. Целью исследования, представленного в докладе, является выявление влияния состава катализатора и температуры пиролиза на каталитические свойства углеродных материалов для получения дешёвых катализаторов ORR для ТЭ.

В работе были получены образцы катализаторов ORR на основе мезопористого углерода типа CMK-3 и многостенных углеродных нанотрубок (MWCNT), допированных фталоцианинами кобальта и меди и модифицированных палладием. Пиролиз проводили в атмосфере азота при температурах 750°C и 1000°C. Синтезированные катализаторы получили наименования CMK-3_CoPc_CuPc_750, CMK-3_CoPc_CuPc_1000, CMK-3_CoPc_CuPc_Pd_750, CMK-3_CoPc_CuPc_Pd_1000, MWCNT_CoPc_CuPc_Pd_750 и MWCNT_CoPc_CuPc_Pd_1000. Исследование электрокаталитической активности осуществляли методом линейной вольтамперометрии (ЛВА) на вращающемся дисковом электроде. В качестве электрода сравнения использовался оксидно-ртутный электрод. Полученные ЛВА представлены на рисунке 1.

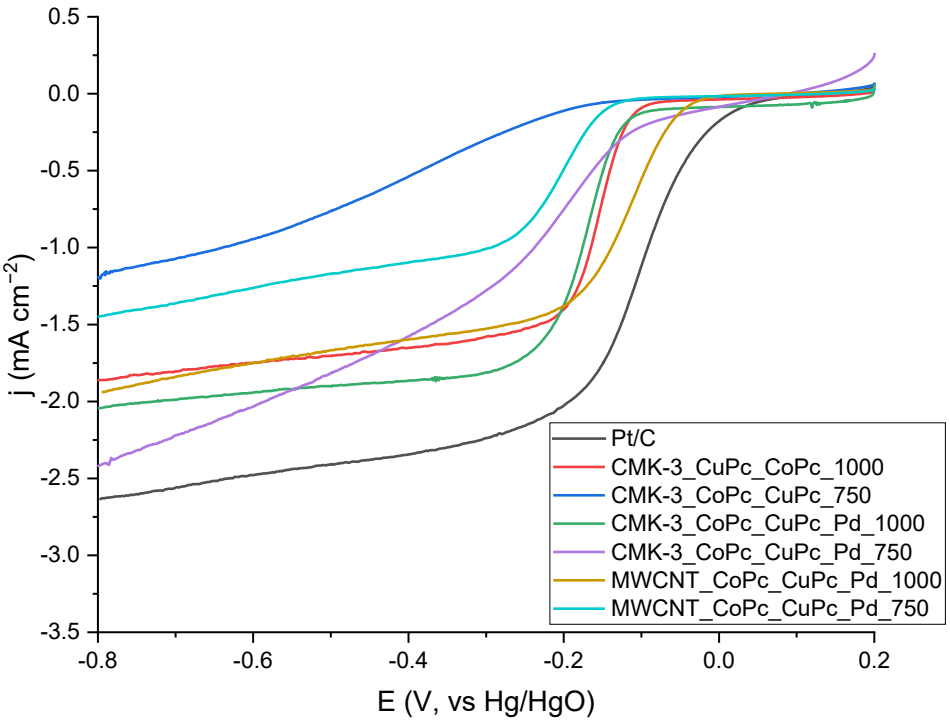


Рис. 1. ЛВА катализаторов в насыщенном кислородом растворе КОН с концентрацией 0,1 М: скорость развертки потенциала 5 мВ/с, скорость вращения электрода 1000 об/мин, загрузка катализатора 80 мкг/см^2.

Анализ ЛВА показал, что более высокая температура пиролиза приводит к изменению кинетики ORR: потенциометрическая кривая демонстрирует более узкую зону смешанной кинетики и более чётко выраженную зону предельного тока. Добавление палладия как модификатора приводит к улучшению каталитических свойств полученных материалов.

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-73-00063, https://rscf.ru/project/23-73-00063/.

Литература:

[1] Wang G. et al. Fe3C decorated, N-doped porous carbon as cost-effective and efficient catalyst for oxygen reduction reaction //Applied Surface Science. – 2023. – Т. 610. – С. 155456.
[2] Gutru R. et al. Recent progress in heteroatom doped carbon based electrocatalysts for oxygen reduction reaction in anion exchange membrane fuel cells //international journal of hydrogen energy. – 2023. – Т. 48. – №. 9. – С. 3593-3631.
[3] Yang L. et al. Highly Active and Durable Metal-Free Carbon Catalysts for Anion-Exchange Membrane Fuel Cells //Advanced Energy Materials. – 2023. – С. 2204390.

ЗД-4-13

Трикотажный полимерный катализатор для окисления органических примесей в сточных водах

Витковская Р.Ф., Петров С.В., Румынская И.Г., Шагров С.Д.
Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия
vitkowskaya.r@yandex.ru

Синтетические красители используются на большинстве красильно-отделочных предприятий. Они никогда не выбираются тканями и нитями полностью из технологических растворов и в большом количестве попадают в сточные воды. Методы коагуляции и флокуляции не приводят к полному освобождению воды от этих соединений. Остаточное содержание может составлять 2 – 30 мг/л. При этом, содержание красителя даже в количестве 0.5 мг/л приводит к сильной окраске воды и нарушает многие процессы в природных водоёмах. Существующие методы доочистки дороги, либо не эффективны, поэтому актуальна разработка новых методов доочистки воды.

В работе был исследован метод каталитического разложения кислотных и антрахиноновых красителей пероксидом водорода. В качестве катализатора использовался трикотажный материал из полипропиленовых мононитей и комплексных полиакрилонитрильных нитей, на поверхность которых был нанесён каталитический слой, содержащий комплексы переходных металлов. Приготовление каталитического слоя заключалось в пропитке материала водным раствором комплекса полиэтиленполиамин (ПЭПА) – переходный металл (Co^{3+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Ag^{+}). После сушки на воздухе материал ацетоновым раствором эпоксидной смолы ЭД-20, высушивался и прогревался для сшивки и закрепления плёнки на поверхности волокна. В работе изучено влияние доз реагентов на прочность и устойчивость каталитического слоя в присутствии кислот, щелочей и сильных окислителей. Также изучено влияние доз ПЭПА, ЭД-20 и иона металла на каталитическую активность и найдены оптимальные соотношения.

Каталитическая активность изучалась в динамических условиях в проточном реакторе, в который с постоянной скоростью подавался раствор красителя. Объём реакционного раствора, кислотность среды и содержание окислителя – пероксида водорода поддерживались постоянными. Рассчитывалась скорость разложения красителя.

Были изучены скорости обесцвечивания красителей ализарин, кислотный синий 45, кислотный оранжевый и кислотный алый в области концентраций 1 – 30 мг/л, pH 1 – 7, содержание пероксида водорода 1 – 100 мг/л, количество катализатора во объёме раствора менялось в пределах 20 – 200 г/л, температура изучалась в диапазоне 10 – 70 ^{o}C. Влияние концентрации красителя, пероксида водорода и дозы катализатора

на скорость разложения оказалось линейным. Кислотность среды в области pH 1 - 3.5 не влияла на скорость разложения, а при превышении pH выше 3.5 скорость обесцвечивания резко падала. В исследованной области температур формальная энергия активации оказалась равной ~7.4 кДж/моль, что соответствует диффузионной области протекания процессов в данных условиях. В общем, простота приготовления, устойчивость и скорости разложения различных красителей предполагают эффективное использование данного катализатора в процессах обесцвечивания сточных вод красильно- отделочных предприятий.

ЗД-4-14

Разработка мультифункциональных микропористых ионных полимеров для адсорбции и каталитической конверсии CO_2 в циклические карбонаты

Головачева А.А.[1,2], Казарина О.В.[1,2], Марков А.Н.[1], Маркин З.А.[1], Головкина А.И.[1]

1 – Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского (ННГУ), Нижний Новгород, Россия

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

a.golovachiova@yandex.ru

Диоксид углерода (CO_2) является одним из основных факторов глобального изменения климата, что делает разработку эффективных и экономичных методов улавливания и хранения CO_2 важной целью для человеческого сообщества. Более того, конверсия CO_2 в высокоценные продукты наиболее привлекательна, поскольку CO_2 является широко распространенным, дешевым и возобновляемым источником углерода С1. Связывание CO_2 с трехчленными кольцевыми соединениями, такими как эпоксиды, посредством реакции циклоприсоединения является одним из наиболее широко изученных путей фиксации, вследствие преодоления термодинамической инертности молекулы CO_2 и 100% экономии атомов (Рис. 1).

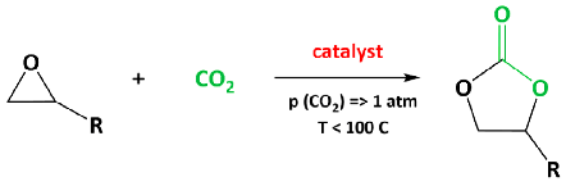


Рисунок 1. Циклоприсоединение CO_2 к оксидам алкенов для синтеза циклических карбонатов (ЦК).

Для данной реакции было разработано множество гомогенных и гетерогенных катализаторов, причем предпочтение отдается твердотельным пористым материалам из-за простоты в отделении продуктов и легкой рециркуляции катализатора. Пористые органические полимеры на основе ионных жидкостей (ПИЖ) являются многообещающими кандидатами для эффективной адсорбции и каталитического превращения CO_2 в циклические карбонаты. Введение фрагментов ионных жидкостей (ИЖ) в полимерную структуру позволит объединить их преимущества: большая удельная площадь поверхности и высокая микропористость полимерной структуры эффективны для улавливания CO_2; ИЖ обладают сродством к CO_2, а их анионы являются активными нуклеофилами для раскрытия эпоксидного кольца, что обычно является стадией, определяющей скорость циклоприсоединения CO_2. Одной из проблем разработки ПИЖ заключается в том, что удельная площадь поверхности и содержание ионов противоречат друг другу в процессе синтеза, в результате чего ПИЖ либо имеют большую удельную площадь поверхности, но чрезмерно низкое содержание ионов, либо высокое содержание ионов, но чрезмерно малую площадь поверхности.

ЗД-4-14

Нами разработаны высокопористые полимерные катализаторы для конверсии CO_2 в циклические карбонаты на основе имидазолия с различными функциональными группами (-COOH, -NH_2, -OH и др.) и противоионами (-Cl, -Br, -I). Катализаторы обладают сшитой полимерной структурой (что делает их нерастворимыми во всех органических растворителях), обладают высокой удельной площадью поверхности (до 750 $м^2/г$) и обильной пористостью. Исследовано влияние различных факторов (соотношение мономеров, тип растворителя, условия сополимеризации) на степень вхождения фрагмента ионной жидкости в полимерную структуру и удельную площадь поверхности катализатора. Также, произведен скрининг катализаторов в реакции синтеза циклических карбонатов на основе CO_2 и ряда оксидов алкенов, что позволило выявить связь между функциональным составом ионного фрагмента катализатора и выходом/селективностью целевого продукта. Адсорбционная емкость полученных катализаторов достигает 0,83 моль/г CO_2, а выход целевого продукта более 90% при каталитической реакции в условиях 70 ℃ и 3 атм CO_2 происходит менее, чем за 5 ч.

Благодарности: Работа выполнена при поддержки Российского Научного Фонда,
грант № 24-79-10144.

ЗД-4-15

Влияние продуктов уплотнения на показатели процесса каталитического оксикрекинга вакуумного газойля

Гусейнова Э.А.[1], Агагусейнова М.М.[1], Сафарова С.Р.[2]
1 – Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности (АГУНП), Баку, Азербайджан
2 – Научно-исследовательский институт «Геотехнологические проблемы нефти, газа и химии», АГУНП, Баку, Азербайджан
elvira_huseynova@mail.ru

Исследования процесса каталитического оксикрекинга вакуумного газойля (ОКК) проводились на проточной установке при атмосферном давлении, при температуре 500°C, объеме катализатора - 5 см^3, времени контакта 1.7 с, длительности процесса 900 с и 1 %-ной степени окисления сырья [1-3].

В процессе данного исследования были изучены 10 оксидов переходных элементов модификаторов. Выбор кадмия, который формально является непереходным металлом с заполненной *d*-оболочкой, был основан на эмпирических соображениях. Всего было приготовлено 12 образцов, из них 11 типов методом пропитки по влагоемкости и 1 – механическим смешением (хромсодержащий). Содержание модификатора в 11 образцах составляло 2 мас. % металла на цеолитсодержащий катализатор ОМНИКАТ-210П (ЦСК), в 12 образце, дополнительном молибденсодержащем –10%.

Характеризуя показатели конверсии вакуумного газойля от влияния природы модификаторов, последние можно расположить в ряд согласно уменьшению значений:

Mo (2%)	>	V	≈	Ti	≈	Cr	>	Ni	>	ОКК	>	Cr (м)	>
83.9%		77.5%		75.5%		74.5%		71.8%		70.1%		68.7%	

Fe	>	Mo (10%)	>	W	>	КК	>	Co	>	Cu	>	Cd
64.7%		63.4		62.5%		61.3%		59.1%		55.0%		54.5%

Была предпринята попытка выяснить насколько количество продуктов уплотнения (ПУ), образующихся при конденсации и циклизации углеводородов, коррелируют с конверсией. В случае с традиционным каталитическим крекингом (КК), классически - это парабола [4]. Однако в случае модифицированных образцов зависимость не так однозначна (рис. *а*). Несмотря на то, что конверсия вакуумного газойля в присутствии модифицированного титаном, молибденом, хромом, ванадием и никелем ЦСК превышает немодифицированный образец, количество продуктов окислительного уплотнения (ПОУ; присутствие кислорода в составе ПУ установлено в ходе хромато-масс-спектроскопического анализа ПУ, экстрагированных с поверхности отработанного катализатора) и у них изменяется в широких пределах: от 7 до 21 мас. %. Так как общепринято, что при расчете конверсии продукты уплотнения также являются одними

из слагаемых, их значения вносят определенную двойственность, ввиду чего нами дополнительно были рассмотрена зависимость конверсии от целевых продуктов оксикрекинга для каждого из модификаторов (рис. *б*). Представленные результаты указывают на то, что высокая конверсия сырья в условиях оксикрекинга в присутствии молибдена не связана с вкладом ПОУ, в отличие от ванадия, хрома и никеля. Принимая во внимание известные результаты работ [5,6] мы предполагаем, что такая разница может быть связана с отличиями кислотно-основных свойств поверхности модифицированных образцов, склонностью к доокислению и возможной каталитической активностью самих ПОУ.

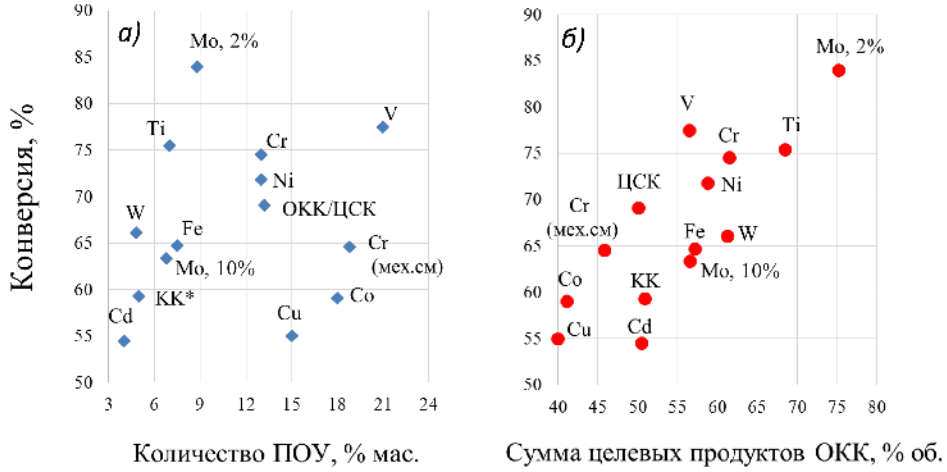


Рисунок. Зависимость конверсии вакуумного газойля от количества ПОУ (а) и суммы целевых продуктов оксикрекинга (б).

Литература:

[1] Гусейнова Э.А., Расулов С.Р. // ХТТМ, 2024, №2, С. 3-7.
[2] Guseinova E. A., Adzhamov K. Yu. & Safarova S. R. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 129, pp. 925 – 939(2020)
[3] Guseinova E.A., Hasanov A.A. and Shikhiyev R.A. // BIO Web of Conferences VVRD 2023, 67, 02024
[4] Масагутов Р.М., Морозов Б.Ф., Кутепов Б.И. Регенерация катализаторов в нефтепереработке и нефтехимии. Москва: Химия, - 1987. - 144 с.
[5] Кожаров А.И. Махлис Л.А., А.Е. Лисовский [и др.] // Известия Академии Наук: Серия химическая, - 1976. т. 3. - С. 532-535.
[6] Данилова И.Г., Паукштис Е.А., Калинкин А.В. [и др.] // Кинетика и катализ, - 2002. т. 43. № 5, - С. 747-760.

ЗД-4-16

Фермент уреаза – ключевой участник процесса биоминерализации

Дергунова Е.С.
Липецкий государственный технический университет, Липецк, Россия
dergunova14@yandex.ru

Уреаза широко распространена в мире микроорганизмов, причем уреазную активность можно обнаружить как у сапрофитов, так и у патогенных микроорганизмов. Некоторые из бактерий, у которых обнаружена уреазная активность (например, род Proteus, Staphycococcus и другие) используют уреазу для различных целей, включая получение энергии и защиту от окружающей среды [1].

В последние десятилетия наблюдается значительный рост использования биомолекул в промышленных технологиях и различных других областях применения. Этому росту сопутствовал интерес к биотехнологическому потенциалу фермента уреазы. Идентификация организмов, позитивных к уреазе, и роль уреаз как фактора вирулентности пролили новый свет на потенциальное использование этих ферментов в технологиях биоминерализации и могут быть полезны в строительной отрасли.

Процесс состоит из гидролиза мочевины ($CO(NH_2)_2$), который катализируется ферментом уреазой, присутствующим в бактериях, с образованием карбонат–ионов (CO_3^{2-}), которые выпадают в осадок карбоната кальция ($CaCO_3$) в присутствии источника кальция (урав. 1- 2) и являются биоцементом.

(1) $CO(NH_2)_2 + 2H_2O \rightarrow 2NH_4^+ + CO_3^{2-}$

(2) $Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_3$

Добавление бактерий, осаждающих карбонат, в цементирующие системы является новым естественным, экологически чистым, устойчивым методом и недавно стало объектом интереса исследователей из-за его хорошей совместимости с бетонной матрицей [2]. Бактерии вводятся в цементирующую систему с использованием трех различных методов. Эти методы включают добавление бактерий непосредственно в смесь, инкапсулирование бактерий, чтобы они оставались в состоянии покоя до активации, и распыление или впрыскивание бактерий на поверхность бетона. Также установлено, вместе с бактериями следует добавлять дополнительные источники кальция, чтобы вызвать образование $CaCO_3$, т.к. в присутствии достаточного количества питательных веществ и кислорода в питательной среде бактерии активируются и потребляют кислород в окружающей среде, питаясь источником кальция [3-4].

В нашей работе было произведена оценка активности уреазных бактерий и применение их технологии биоминерализации для цементных систем. В качестве вяжущего в стандартной смеси использовали цементы марок ПЦ-400-Д0, ПЦ-500-Д5 соответствующий ГОСТ 10178-85. В качестве мелкого заполнителя для обычных растворных смесей использовался полифракционный песок, соответствующий ГОСТ 6139-2003. В растворной смеси использовалась вода технического назначения, соответствующая ГОСТ 23732-2011. Физические испытания образцов проводили по ГОСТ 10180-2012. Морозостойкость определяли согласно ГОСТ 10060-2012. Оптимальной

дозировкой биодобавки принимали такое ее количество, при котором обеспечивается консистенция цементного теста, определяемая расплывом мини-конуса не менее 250…255 мм.

В качестве биодобавки использовали изолированные штаммы бактерий *Sp. pasteurii* (1), *B. Sphaericus* (2), *B. Pseudofirmus* (3). Для определения уреазной активности использовали среду Кристенсена с мочевиной (состав, г/л: пептический перевар животной ткани – 1,00; глюкоза – 1,00; хлорид натрия – 5,00; гидрофосфат натрия – 1,20; дигидрофосфат калия – 0,80; Феноловый красный – 0,012; агар-агар – 15,00) [1].

Концентрацию аммиака, образующегося при гидролизе мочевины, определяли спектрофотометрически по поглощению индофенольной сини в реакции Бертло при длине волны 578 нм на двулучевом спектрофотометре UV-1800 (SHIMADZU, Япония). КОЕ определяли с применением тест-средств «МикроБио» (Россия). Инкапсулирование уреазных бактерий проводили с использованием карбоксиметилцеллюлозы (Россия). Контроль процесса иммобилизации – по остаточной уреазной активности микроорганизмов в маточном растворе. Для изучения закономерностей процесса роста новой фазы использовали данные, полученные методами атомной силовой микроскопии, АСМ (сканирующий зондовый микроскоп Solver P47-PRO ЗАО «Нанотехнология-МДТ», Россия), оптической микроскопии — микроскоп DigiMicroSkale (DNT, Германия). Оценивалось влияние таких факторов как тип цемента, состав цементной смеси, водоцементное отношение, тип биодобавки, метод иммобилизации биомассы, концентрация активной биомассы, активность уреазы в биодобавке на прочность цементного камня, его мороустойчивость, кислотостойкость, водопроницаемость.

Общая тенденция в результатах, полученных при введении бактерий в цементирующую систему, показывает, что система на основе микроорганизмов, измеряемая закрытием пор, заживлением трещин, увеличением прочности, коррозионной стойкостью арматурной стали, снижением водопроницаемости и подвижности хлоридов, может стать альтернативным подходом к изготовлению долговечного бетона. Однако высокие концентрации клеток оказывают негативное влияние на увеличение прочности при сжатии микробного бетона. Поэтому необходимо учитывать оптимальную концентрацию бактерий для повышения прочности при сжатии. Кроме того, скорость осаждения кальцита зависит от типа бактерий и их концентрации.

Литература:

[1] Hohl K. S., E. F. Meirelles, C. R. Carlini// In Foundations and Frontiers in Enzymology, Ureases, Academic Press, 2024, P. 421-443.
[2] Anuja U. Charpe, M.V. Latkar, T. Chakrabarti//Construction and Building Materials. 2017. V. 135. P. 472-476.
[3] Linzhen Tan, Jing Xu, Yongqi Wei, Jigang Han and Wu Yao // Engineering Research Express. 2023, V. 5, N. 3. 035006.
[4] Qi Fan, Liang Fan, Wai-Meng Quach, Ruiyong Zhang, Jizhou Duan, Wolfgang // Sand Journal of Building Engineering. 2023. V. 69. 106299.

ЗД-4-17

Черный титанат калия как катализатор окисления CO

Дробаха Г.С., Дробаха Е.А., Дуденков И.В., Ермакова Е.А.
Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия
gdrobakha@imet.ac.ru

Большой интерес для гетерогенного катализа представляют оксиды титана, особенно Ti^{3+}-содержащие оксиды [1]. Изучается окисление CO на TiO2-катализаторах, [2], однако TiO_2 рассматривается только как носитель, адсорбент и/или промотор. Известны оксотитанаты калия с Ti^{3+} центрами и развитой ячеистой структурой, дефекты кислородной подрешетки и f-центры вызывают их черный цвет [3]. Описанные методы получения Ti^{3+}-оксидов сложные и дорогие.

В данной работе получен тонкий слой титаната калия окислением стружки из титана ВТ1-0 толщиной 0,1 мм в 10 % масс. растворе KOH при температуре 90 °C и атмосферном давлении. Полноту окисления контролировали по достижению равномерно-черного цвета поверхности и уменьшению выделения водорода. Затем следовала отмывка водой и термообработка (ТО) при 150 – 450 °C 5 ч в атмосфере воздуха.

Полученный оксидный слой не различим для РФА, что указывает на малую его толщину $<$ 1 мкм и/или аморфное состояние. По СЭМ слой имеет развитую ячеистую поверхность с регулярностью ~100 нм (рис. 1) и толщину ~0,5 мкм. Удельная площадь поверхности $S_{уд}$ по БЭТ стружки с оксидным слоем составляет 0,3 $м^2/г$, а оксидного слоя - ~50 $м^2/г$. Спектр РФЭС поверхности оксидного слоя имеет рефлекс Ti 2p3/2 457,3 эВ, при разложении которого соотношение Ti^{3+} : Ti^{4+} = 1 : 4. Сопоставление атомного соотношения K : Ti = 1 : 7 по РФЭС с анализом известных структур титанатов K [4] позволяет предположить состав оксидного слоя $K_{2+x}Ti_8O_{17}$ (x = 0 – 1) моноклинной структуры родственной бемиту AlO(OH), и/или $K_xTi_8O_{16}$ (x = 0,008 – 1) тетрагональной структуры.

Каталитическую активность титаната K на стружке ВТ1-0 испытывали проточным методом в реакции $CO + ½ O_2 \rightarrow CO_2$ при нагревании в газовой смеси состава CO – 0,3, O_2 – 0,3 % об. остальное N2 с удельным расходом 5000 $(м^3/ч)/м^3$. Активность оценивали по степени превращения CO (αCO) в зависимости от температуры в реакторе. Наибольшую активность имели образцы после ТО 150 °C: αCO достигала максимума 50 % при 350 °C (рис. 1-а) и при дальнейшем нагреве снижалась, а при повторном эксперименте уже не восстанавливалась (рис. 1-б). Образцы после ТО на воздухе 200 °C имели низкие, а после ТО 450 °C – почти нулевые значения αCO. По-видимому, развитая структура $K_2Ti_8O_{17}$ метастабильна и ее терморазложение в газовой среде с малым содержанием O_2 наступает при 350 °C, до достижение αCO значений близких к 100%, а на воздухе – уже при 200 °C.

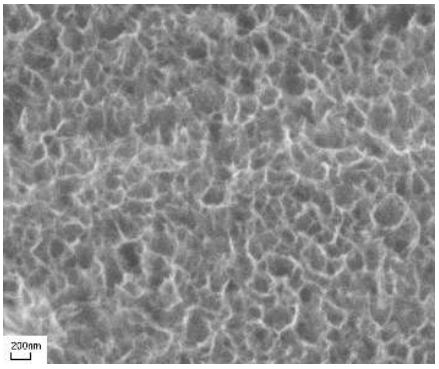


Рис. 1. СЭМ поверхности титана ВТ1-0 со слоем черного титаната К после ТО 150 °С.

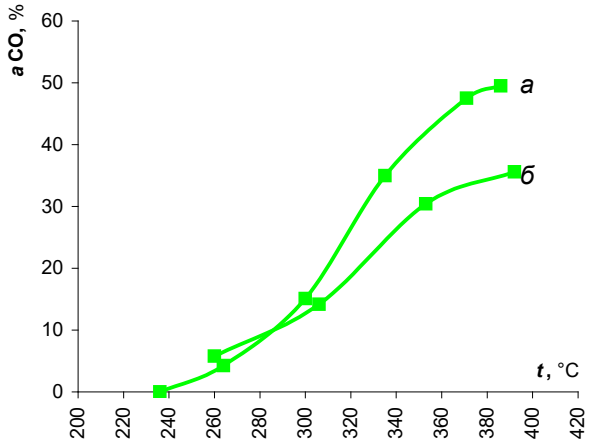


Рис. 2. Каталитическая активность титаната К после ТО 150 °С по степени превращения СО в зависимости от t: а – исходный образец, б – после выдержки в токе рабочей смеси при 400 °С 1 ч.

Моноклинная структура $K_2Ti_8O_{17}$ более вероятна, поскольку имеет свободные лентообразные каналы, вдоль которых расположены атомы К и О. Каналы могут быть заняты избыточными катионами К, или молекулами O_2, химическая связь последних при донорно-акцепторном взаимодействии с поверхностью канала ослабляется, делая их реакционно-способными к окислению СО в данных условиях. Каналы KTi_8O_{16} тетрагональной структуры закупорены катионами К, и способностью к взаимодействию с молекулами газа может обладать только внешняя поверхность частицы покрытия.

По нашему мнению перспективным является развитие и стабилизация структуры $K_2Ti_8O_{17}$ и Ti^{3+} центров в матрице бемита AlO(OH), γ-Al_2O_3 [5], или $MgAl_2O_4$ с высокой $S_{уд}$ [6].

Работа выполнена в рамках государственного задания № 075-00320-24-00.

Литература:

[1] *S.Bagheri, N.M.Julkapli, and S.B. Abd Hamid.* Titanium Dioxide as a Catalyst Support in Heterogeneous Catalysis / The Scientific World Journal, 2014, Article ID 727496.
[2] *S.Dey, N.S.Mehta.* Synthesis and applications of titanium oxide catalysts for lower temperature CO oxidation / Current Research in Green and Sustainable Chemistry. 2020. V.3. P.100022.
[3] *Chunyong He, Tao Bo, Yubin Ke, et al.* Black potassium titanate nanobelts: Ultrafast and durable aqueous redox electrolyte energy storage / Journal of Power Sources (2021), 483, 229140.
[4] FindIt, Version 1. 9. 5, ICSD Database. Entries: 173473. © 2014 copyright by Fachinformationzentrum Karlsruhe, Germany, and the U.S. Department of Commerce on the behalf of the United States.
[5] G.S. Drobakha, E.A. Drobakha, K.A. Solntsev. Thermal synthesis of ultradispersed $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$/γ-Al_2O_3 and viscosity of its aqueous suspension for catalytic coatings / Journal of Physics: Conference Series. 2018. p. 012079.
[6] *Chao Lin, Alexandre C. Foucher, Yichen Ji, et al.* "Intelligent" Pt Catalysts Studied on High-Surface-Area $CaTiO_3$ Films. ACS Catal. 2019, 9, 8, 7318–7327.

ЗД-4-18

Каталитическое эпоксидирование октена-1 гидропероксидом трет-бутила

Елиманова Г.Г., Нуруллина Н.М., Харлампиди Х.Э.
Казанский национальный исследовательский университет, Казань, Россия
yelimanova@mail.ru

Одним из перспективных способов получения оксидов олефинов является гидропероксидное эпоксидирование, несмотря на то, что основная доля приходится на стирольную технологию (Халкон-процесс), трет-бутильная технология имеет свою определенную долю.

Синтезирован и исследован гомогенный перекисный молибденовый катализатор, полученный обработкой порошка металлического молибдена пероксидом водорода в среде изопропилового спирта, в реакции эпоксидирования октена-1 гидропероксидом трет-бутила (ГПТБ). Ранее катализатор был исследован в реакции эпоксидирования октена-1 и пропилена гидропероксидом изопропилбензола (ГПИПБ) [1, 2], где проявил высокую активность (конверсия составила ~89 % и 97 % соответственно).

Эпоксидирование октена-1 ГПТБ проводили в термостатируемом стеклянном реакторе в температурном интервале 90 – 110 °С, в диапазоне концентраций катализатора в пересчете на молибден — $1 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-4}$ г-ат/л, соотношение октен-1 : ГПТБ = 6 : 1. Установлено, что катализатор обладает не только высокой активностью в реакции эпоксидирования ГПТБ (конверсия гидропероксида составила ~88 %), но и высокой селективностью (~97 %). Процесс эпоксидирования октена-1 в присутствии синтезированного перекисного катализатора проходит более селективно с использованием ГПТБ, в отличие от ГПИПБ.

Установлено, что эпоксидирование октена-1 гидропероксидом трет-бутила подчиняется первому порядку по ГПТБ и катализатору в начальный период реакции.

Литература:

[1] Елиманова Г.Г., Бугрова К.Р., Мирошкин Н.П., Гайфуллин А.А. // Вестник технологического университета. 2018. Т.21. №6. С. 9-12.
[2] Елиманова Г.Г., Каралин Э.А., Нуруллина Н.М., Харлампиди Х.Э. // Вестник технологического университета. 2023. Т.26. №12. С. 72-78.

ЗД-4-19

Кобальтовые катализаторы синтеза Фишера–Тропша, нанесенные на карбонизированную шпинель

Елисеев О.Л.[1], Чернавский П.А.[1], Казанцев Р.В.[1], Еремина Е.В.[2]
1 – Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия
2 – РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, Москва, Россия
ereminaekaterina2002@mail.ru

Синтез углеводородов из CO и H_2 позволяет эффективно использовать ресурсы угля, природного и попутного газа, биомассы для производства моторных топлив, базовых масел, полупродуктов нефтехимии. Синтетические углеводороды характеризуются практически полным отсутствием серо- и азотсодержащих примесей, ароматических соединений, лучшими экологическими характеристиками [**1**, 2]. Для приготовления Fe и Co-катализаторов этого процесса обычно используются оксидные носители с развитой поверхностью — глинозем, силикагель, алюмосиликаты. Однако, их недостатком является сильное взаимодействие металл-носитель на этапе приготовления, что ведет к образованию неактивных в катализе смешанных оксидов. Нами предлагается карбонизировать поверхность носителя (Mg-Al шпинели) для снижения взаимодействия кобальт-носитель и более эффективного использования металла.

Карбонизацию проводили, пропитывая носитель водным раствором глюкозы с последующей сушкой и прокаливанием в атмосфере азота. Кобальт в количестве 10 масс.% наносили из раствора нитрата пропиткой по влагоемкости и последующей прокалкой в атмосфере азота. Катализаторы обозначены Co/xC/MA, где x — массовая доля углерода в носителе. Образец сравнения, не содержащий углерода, обозначен Co/MA.

Карбонизация привела к значительному повышению удельной поверхности катализатора: от 14 для Co/MA до 103 м^2/г для Co/40C/MA за счет формирования микро- и мезопор. Пропорционально удельной поверхности снижался размер кристаллитов Co_3O_4 по данным рентгенофазового анализа (рис. 1).

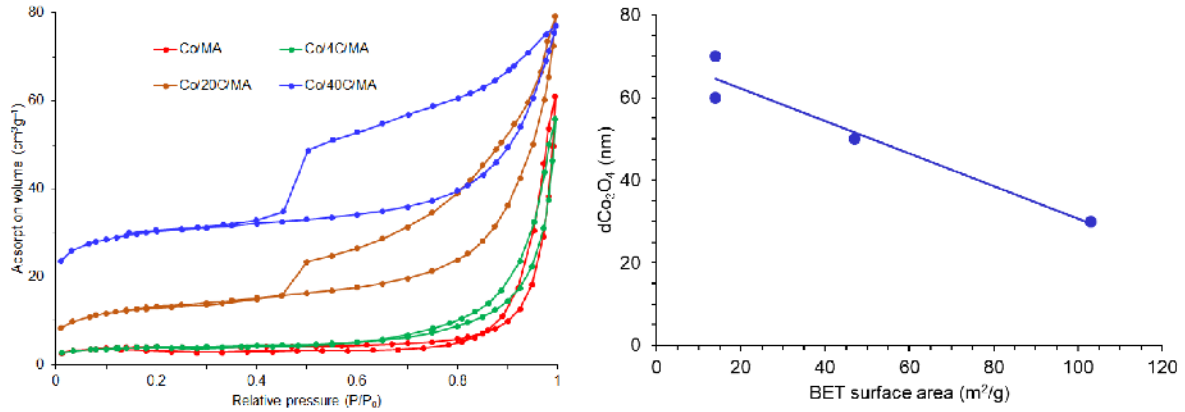


Рис. 1. Изотермы адсорбции-десорбции азота на катализаторах Co/xC/MA (слева) и средний размер кристаллитов Co_3O_4 в зависимости от удельной поверхности (справа)

ЗД-4-19

Рентгенофазовый анализ показал наличие фазы Co_3O_4 (ICSD 98-002-4210) во всех катализаторах, а кроме того, в наиболее карбонизированных образцах Co/20C/MA и Co/40C/MA еще и оксида Co(II) (ICSD 98-024-5324) (рис. 2). Очевидно, углерод подложки выступает в роли восстановителя для кобальта при прокаливании каталитического прекурсора.

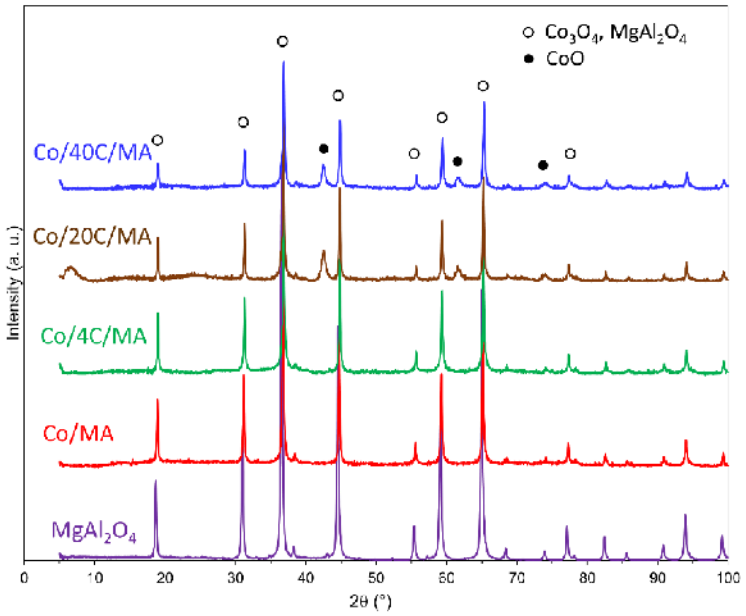


Рис. 2. Дифрактограммы катализаторов Co/xC/MA

Скорость восстановления кобальта в ходе высокотемпературной активации водородом определяли по магнетизации образца [3]. Она возрастала пропорционально количеству углерода в образце: Co/40C/MA > Co/20C/MA >> Co/4C/MA ≈ Co/MA. В стандартных условиях активации катализаторов синтеза Фишера–Тропша (1 атм, ток H_2, 450°C) за 2 часа кобальт полностью восстанавливался до металла.

Каталитические испытания проводили в проточном реакторе в следующих условиях: $CO:H_2$ = 1:2, *P* 2 МПа, *T* 210°C. Расход синтез-газа регулировали, поддерживая конверсию CO на уровне 9–11%. Карбонизация положительно влияет на селективность катализатора по целевым высшим углеводородам: она выросла от 85% для Co/MA до 89% для Co/40C/MA. Селективность по метану составляла 6 и 4%, соответственно. Максимальную удельную активность показал образец Co/4C/MA — 1004 мкмоль$_{CO}$ моль$_{Co}^{-1}$ с$^{-1}$, для остальных она оставляла 750–900 мкмоль$_{CO}$ моль$_{Co}^{-1}$ с$^{-1}$.

Литература:

[1] Martinelli M., Gnanamani M.K., Le Viness S., Jacobs G., Shafer W.D. // Applied Catal. A, General. 2020. V. 608. 117740.

[2] Eliseev O.L., Savost'yanov A.P., Sulima S.I., Lapidus A.L. // Mendeleev Commun. 2018. V. 28. P. 345.

[3] Chernavskii P.A., Pankina G.V., Kazantsev R.V., Kharlanov A.N., Panfilov S.A., Novakova A.A., Eliseev O.L. // Catal. Lett. 2023. V. 153. No 12. P. 3678/

ЗД-4-20

Изучение каталитических систем на основе наночастиц металлов I-Б группы методами термопрограммируемых реакций окисления и восстановления

Ефимов С.А., Пшеницын М.Б., Одинцов А.А., Антонов А.Ю., Боева О.А.
РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
sir10.efimov@mail.ru

Методами термопрограммируемых реакций окисления и восстановления (ТПО и ТПВ) исследованы моно- и биметаллические каталитические системы на основе металлов I-Б группы, а именно серебра и золота.

Образцы синтезировались стандартным методом пропитки с последующим термическим разложением прекурсоров на поверхности носителя. Прекурсоры: $AgNO_3$ (х.ч., ЛЕНРЕАКТИВ) и $HAuCl_4$ (растворение 0,9999 масс.% золота в царской водке: HNO3, осч 18-4, Сигма Тек, HCl, осч 20-4, Сигма Тек). Носитель: γ-Al_2O_3 (РК-062, Редкинский катализаторный завод).

Для исследования синтезированы образцы, представленные в таблице 1.

Таблица 1. Состав образцов

Обозначение образца	Содержание серебра, масс. %	Содержание золота, масс. %	Мольное отношение компонентов Au:Ag
Ag	1	-	-
Au	-	1	-
Au@Ag	0,35	0,65	1:1
Ag@Au	0,35	0,65	1:1
AuAg	0,35	0,65	1:1

Образцы структуры «ядро-оболочка» Au@Ag и Ag@Au получены последовательным нанесением металлов. Так, для Au@Ag первым было нанесено серебро, а вторым – золото. Образец AuAg получен совместным нанесением обоих металлов.

На рис. 1 представлены профили ТПО и ТПВ монометаллических образцов Ag и Au, а на рис. 2 - профили ТПО и ТПВ биметаллических образцов Au@Ag, Ag@Au и Au@Ag.

При рассмотрении профилей биметаллических систем видно, что каждая из них обладает собственными уникальными свойствами, отличными от свойств монометаллических систем, что говорит о зависимости состава образующихся структур от способа нанесения металлов. При этом отдельные элементы на профилях ТПО и ТПВ демонстрируют, что часть серебра и золота образовывала отдельные монометаллические структуры. Для образца Ag@Au (черная кривая) об этом можно судить по наличию на профилях ТПО и ТПВ явного пика на 500 °C, идентичного пикам серебра и золота около той же температуры.

У образца Au@Ag (зеленая кривая) на профиле ТПО наблюдается поглощение в диапазоне температур (180 – 310) °С, которое отнесено к наложению пика серебра на 200 °С и начала роста поглощения на золоте.

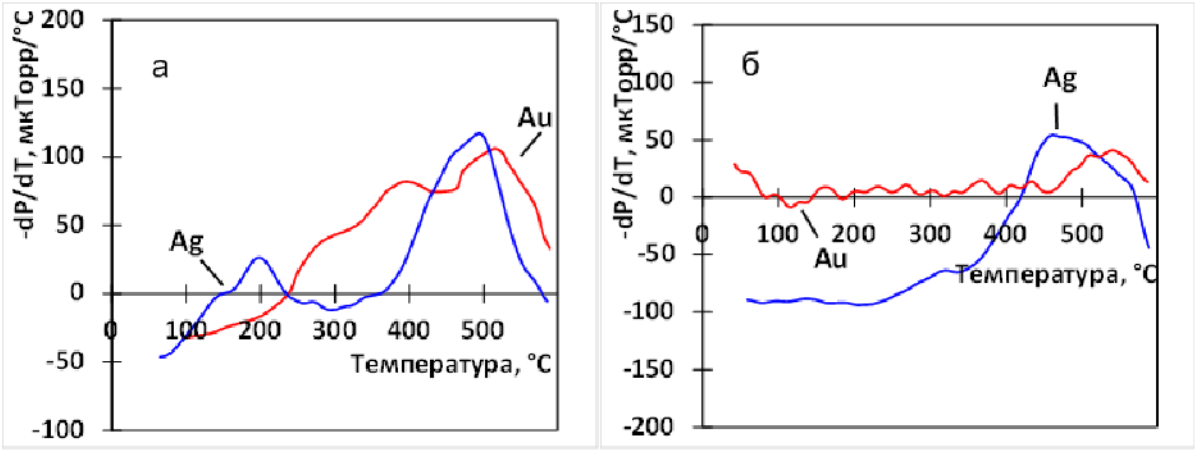


Рис. 1. Профили а) ТПО; б) ТПВ образцов Ag, Au

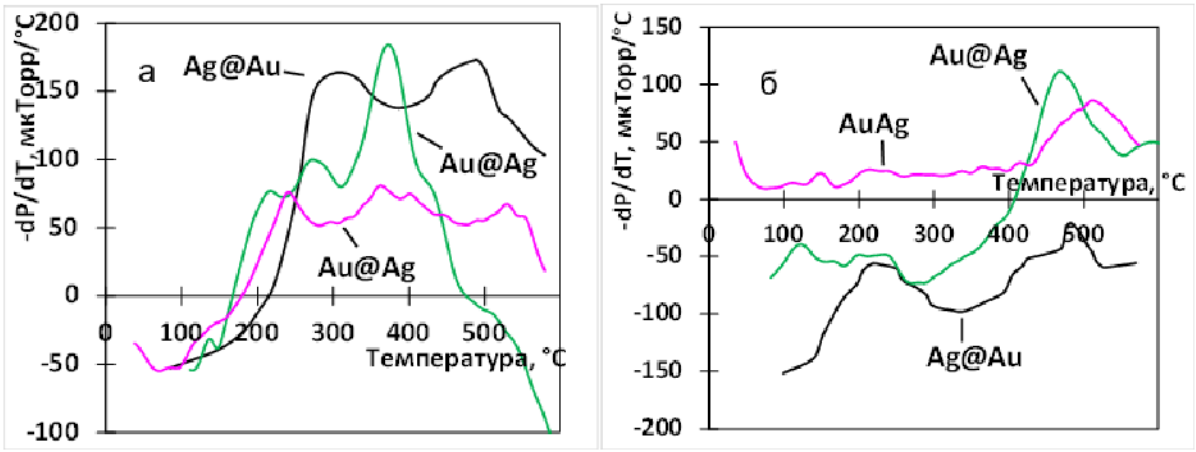


Рис. 2. Профили а) ТПО; б) ТПВ образцов Ag@Au, Au@Ag, AuAg

Профиль ТПВ образца AuAg (розовая кривая) демонстрирует поведение, похожее на монометаллическое золото. Однако профиль ТПО сильно отличается: три пика на нем расположены в температурных областях, схожих с пиками монометаллических серебра и золота, но их интенсивности практически одинаковы, чего не может быть при простом наложении профилей серебра и золота друг на друга.

Исходя из вышесказанного, сделан вывод, что во всех каталитических системах сформированы различные биметаллические структуры, наряду с которыми в некотором количестве наблюдаются и монометаллические частицы серебра и золота, что подтверждено исследованием образцов методом HAADF.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках программы развития РХТУ им. Д.И. Менделеева “Приоритет-2030”.

ЗД-4-21

Новые каталитические системы на основе иерархического цеолита MCM-22

Жирнова Е.Д.[1], Травкина О.С.[1,2]
1 – Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия
2 – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт нефтехимии и катализа Российской академии наук, Уфа, Россия
zed61198@gmail.com

Гетерогенный катализ играет важную роль в химической промышленности и нефтепереработке. Благодаря своей уникальной кристаллической структуре и высокой гидротермальной стабильности цеолит MCM-22 является привлекательным катализатором для реакций алкилирования [1], диспропорционирования толуола [2], ароматизации [3], конверсии углеводородов [4], крекинга [5], ацилирования [6], изомеризации и гидроизомеризации [7] и т.д.

Цеолит MCM-22 представляет собой микропористый кристаллический алюмосиликат. Однако, его микропористая структура накладывает ограничения для доступа более крупных молекул к внутренним активным центрам, снижая каталитическую эффективность и накладывая значительные диффузионные ограничения. В связи с этим, в последнее время большое внимание привлекают цеолиты, обладающие иерархической системой пор. Стратегии, основанные на формировании областей вторичной мезопористости в цеолитах, позволяют облегчить молекулярную диффузию к активным центрам, находящимся внутри пор цеолита и расширить диапазон реагирующих молекул.

Хотя в литературе представлено достаточно большое количество работ, посвященных синтезу микро-, мезопористых порошкообразных цеолитов MCM-22, но информация по синтезу гранулированных цеолитов MCM-22, гранулы которых представляют единые сростки кристаллов практически отсутствует. Поэтому важной задачей является разработка перспективного для практической реализации способа приготовления гранулированного цеолита MCM-22 высокой степени кристалличности и пористой структурой, состоящей из микро-, мезо- и макропор.

Предлагаемый метод основан на кристаллизации при повышенных температурах в растворах силиката натрия и структурообразующего агента предварительно сформованных гранул, содержащих кристаллы порошкообразного цеолита MCM-22 и синтетического аморфного алюмосиликата с соотношением Si/Al = 15. Полученные гранулы после кристаллизации при 145±5 °C в течение 48 ч подвергаются дальнейшей сушке и высокотемпературной прокалке.

В ходе проведенных исследований, было установлено, что разработанный способ позволяет синтезировать гранулированный цеолит MCM-22 со степенью

кристалличности 97% и удельной поверхностью равной 531 $см^2/г$ и объемом микро–, мезо– и макропор 0.18, 0.22 и 0.46 $см^3/г$ соответственно.

Таким образом, в данной работе предложена методика синтеза высококристаллического гранулированного цеолита MCM-22, обладающего микро-, мезо-, макропористой структурой.

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН (тема № FMRS-2022-0080). Структурные исследования проведены в Региональном Центре коллективного пользования «Агидель» УФИЦ РАН, в рамках выполнения государственного задания Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН (тема № FMRS-2022-0081.

Литература:

[1] Corma A., Corell C., Llopis F., Martinez A., Perez-Pariente J. // Appl. Catal. A-General. 1994. V. 115. P. 121-134.
[2] Wu P., Komatsu T., Yashima T. // Microporous Mesoporous Mater. 1998. V. 22. P. 343-356.
[3] Corma A., Martínez-Triguero J. // J. Catal. 1997. V. 165. P. 102-120.
[4] Corma A. // Micropor. Mesopor. Mater. 1998. V. 21. P. 487.
[5] Abril R.P.L., Bewes E., Green G.J., Marler D.O., Sihabi D.S., Sacha R.F. US Patent 5085762. 1992.
[6] Yokoi T., Mizuno S., Imai H., Tatsumi T. // Dalton Trans. 2014. V. 43. P. 10584-10592.
[7] Goergen S., Fayad E., Laforge S., Magnoux P., Rouleau L., Patarin J. // J. Porous Mater. 2011. V. 18. P. 639-650.

ЗД-4-22

Ферментативный синтез функциональных полимеров в глубоком эвтектическом растворителе на основе бетаина и глицерина

Морозова О.В.[1], Васильева И.С.[1], Шумакович Г.П.[1], Зайцева Е.А.[2], Ярополов А.В.[1]
1 – ФИЦ "Фундаментальные основы биотехнологии", Москва, Россия
2 – МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
zaitsevaea@my.msu.ru

Глубокие эвтектические растворители (ГЭР) являются альтернативой традиционным органическим растворителям и ионным жидкостям благодаря таким преимуществам, как отсутствие токсичности, невоспламеняемость, биоразлагаемость, низкая летучесть, термическая стабильность, простота получения и др. Весьма перспективным является применение ГЭР для проведения биохимических реакций между соединениями с плохой растворимостью в водных растворах [1].

Целью настоящей работы является биокаталитическая полимеризация флавоноидов дигидрокверцетина (ДГК) и (+)-катехина (КХ), полимеризация/сополимеризация анилина и 3-аминобензойной кислоты в ГЭР-буферной смеси на основе бетаина и глицерина, а также характеризация полученных продуктов. В качестве катализатора использовали лакказу из культуральной жидкости базидиального гриба *Trametes hirsuta*, окислителем служил атмосферный кислород.

Изучено влияние ряда ГЭР на основе бетаина на каталитическую активность и стабильность лакказы, показано, что наиболее оптимальным составом является буферная смесь, содержащая 60 об. % ГЭР бетаин/глицерин и 40 об. % буфера. Ферментативную полимеризацию дигидрокверцетина (ДГК) в ГЭР-буферной смеси проводили с помощью редокс-медиатора лакказы TEMPO (2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl), что позволило увеличить выход олигомеров ДГК до 58+7%. Среднечисленная молекулярная масса полученного продукта (Mn) составила 1800 г/моль, а индекс полидисперсности (PDI) - 1,09. Методами ЯМР спектроскопии показано, что полученные олигоДГК имеют линейную структуру со средней длиной цепи в шесть мономерных звеньев [2].

Для синтеза олигомеров катехина (олигоКХ) в ГЭР-буферной смеси были подобраны условия, при которых образуются 2 продукта, растворимые в органических растворителях. Mn полученных олигоКХ - 10620 и 2540 г/моль, а PDI - 1.1 и 1.09, соответственно. Выход продуктов состаил 32%. Исследованы физико-химические свойства полученных олигомеров методами УФ-видимой, FTIR, H1 и C13 ЯМР спектроскопии. Полученные олигоКХ в 100 раз более эффективно ингибировали активность α-глюкозидазы (IC50 ~ 8 мкг/мл) по сравнению с мономером КХ (IC50~980 мкг/мл). Сделан вывод, что олигомеры катехина, синтезированные в данных условиях, могут быть перспективной субстанцией для лечения сахарного диабета 2-го типа [3].

ЗД-4-22

Проведена лакказа-катализируемая матричная полимеризация/сополимеризация анилина и 3-аминобензойной кислоты (ЗАБК) в ГЭР-буферной смеси. В качестве матрицы использовали полистиролсульфонат (ПСС) натрия. Были получены интерполиэлектролитные комплексы гомополимеров полианилина (ПАНИ) и поли(3-аминобензойной кислоты (П-ЗАБК), а также сополимера поли(анилин-со-3-аминобензойной кислоты) П(АНИ-со-ЗАБК). Физико-химические характеристики полимерных комплексов были изучены с помощью УФ-видимой, FTIR спектроскопии, циклической вольтамперометрии, атомно-силовой микроскопии [4]. Установлено что сополимер проявляет антимикробную активность против *E. coli* и *S. aureus*, превышающую антимикробную активность гомополимеров более, чем в 6 раз (Табл. 1). Важно, что ингибирующая способность сополимера, полученного в ГЭР-буферной среде, в несколько раз выше ингибирующей способности сополимера, синтезированного традиционным химическим способом в растворе соляной кислоты с использованием персульфата аммония в качестве окислителя в отсутствие матрицы [4].

Ферментативный синтез в ГЭР-буферной смеси	*МИК, мг/мл, S. aureus*	*МИК, мг/мл, E. coli*
ПАНИ/ПСС	> 2,9	> 2,9
П(АНИ-со-ЗАБК)/ПСС	0,125	0,5
П-ЗАБК/ПСС	2,93	2,93
Традиционный химический синтез		
ПАНИ	> 10	10
П(АНИ-со-ЗАБК)	1,2	1,25
П-ЗАБК	2,5	2,5

Табл.1. Сравнительная оценка противомикробной активности продуктов полимеризации, полученных ферментативным и химическим способом. Определение минимальной ингибирующей концентрации бактериального роста (МИК) в отношении S. Aureus и E. coli

Результаты данной работы показывают, что ГЭР-содержащие буферные смеси являются перспективными средами для проведения биокаталитического синтеза полимеров, а полученные продукты с улучшенными свойствами могут быть успешно использованы для медицинских целей.

Благодарности: Работа выполнена в рамках гос. задания тема № 121041500039-8 и при частичной финансовой поддержке РФФИ, проект № 20-08-00104.

Литература:

[1] Morozova O.V., Vasil'eva, I.S. Shumakovich G.P., Zaitseva E.A., Yaropolov A.I. // Biochemistry Moscow . 2023. Vol. 88 (Suppl 1). S150–S175.
[2] Khlupova M.E., Vasil'eva I.S., Shumakovich G.P., Zaitseva E.A., Chertkov V.A., Shestakova A.K., Morozova O.V., Yaropolov A.I. // Catalysts. 2021. Vol. 11(5). P.639-654.
[3] Khlupova M. E., Morozova O. V., Vasil'eva I. S., Shumakovich G.P., Zaitseva E.A., Chertkov V.A., Shestakova A.K., Yaropolov A.I. // Applied Biochemistry and Microbiology. 2021. Vol. 57 (6). P. 712–718.
[4] Vasil'eva I.S., Morozova O.V., Shumakovich G.P., Yaropolov A.I. //Int. J. Mol. Sci. 2022. Vol. 23. P. 11409. https://doi.org/10.3390/ijms231911409

ЗД-4-23

Cu-Mn-Fe оксидные каталитические системы для низкотемпературного окисления монооксида углерода

Зульфугарова С.М., Алескерова З.Ф., Азимова Г.Р.
Институт катализа и неорганической химии Министерства науки и образования Азербайджана, Баку, Азербайджан
zsm07@mail.ru

Реакция низкотемпературного окисления монооксида углерода остается актуальной в контексте очистки воздуха и снижения автомобильных выбросов.

Для синтеза активного катализатора окисления монооксида углерода до углекислого газа без использования благородных металлов используют оксиды металлов Fe, Ni, Mn, Cu, Co, Cr, Ni, ферриты, сложные системы на основе смешанных оксидов Cu, Mn, Ce и Co [1-3]. Известно, что твердые вещества с дефектной поверхностью обладают более высокой каталитической и адсорбционной активностью по сравнению со структурой совершенного кристалла. Поэтому используя различные методы синтеза, можно повысить дефектность внешней поверхности кристаллов, тем самым влияя на их каталитическую активность. С этой точки зрения золь-гель метод с горением является наболее подходящим. Его можно рассматривать как разновидность самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, но протекающего при более низких температурах. При горении происходят различные физико-химические превращения: плавление, химическая реакция - разложение солей с образованием соответствующих оксидов и дальнейшее взаимодействие оксидов за счет взаимной диффузии. Все эти процессы происходят в течение очень короткого времени, что влияет на формирование состава и структуры, текстурные параметры системы.

В данной работе представлены результаты исследования реакции окисления монооксида углерода на Cu-Mn-Fe оксидных катализаторах, полученных золь-гель методом с горением. Были приготовлены образцы катализаторов с различным исходным мольным соотношением металлов Cu:Mn:Fe= 1:1:1; 2:1:1; 1:2:1 и 1:1:2.

Прекурсорами для синтеза указанных систем были нитраты солей соответствующих металлов – $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, $Mn(NO_3)_2$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2$ и в качестве комплексообразователя лимонная кислота. Водные растворы рассчитанных количеств солей и лимонной кислоты перемешивали на магнитной мешалке с нагреванием до образования геля. Полученный гель помещали в нагретый до 175-190^{0}C сушильный шкаф, в котором происходило его полное высыхание и затем возгорание. Рентгенофазовый анализ продуктов был проведен на автоматическом дифрактометре «D 2Phazer» фирмы Bruker с источником CuKα-излучения. Окисление CO проводили проточным методом при соотношении CO:воздух=1:(3-5), объемной скорости 6000-12000 час$^{-1}$. Анализ проводили на хроматографе ЛХМ, в двух колонках с сорбентами CaA и поропак Q. Мерой активности была температура 100%-ного превращения CO в CO_2.

Результаты рентгенофазового анализа показали, что полученные золь-гель методом с горением катализаторы обладают сложным фазовым составом. Наряду с двойными оксидами марганца и железа (Mn_3O_4 и Fe_3O_4) образуются ферриты марганца $Mn_{0.98}Fe_{2.02}O_4$, меди $CuFe_2O_4$, манганит меди $CuMn_2O_4$, марганецзамещенные ферриты меди ($Cu_{0.5}Mn_{0.5}Fe_2O_4$; $Cu_{1.2}Mn_{1.8}O_4$, $Mn_{0.43}Fe_{2.57}O_4$), т.е. полученные системы можно рассматривать как твердые растворы.

Результаты каталитических опытов показали, что температура начала реакции, при которой катализаторы проявляют активность, лежит в интервале температур 120-170^{0}C.

Уже в течение первых 3-5 минут после начала реакции конверсия резко начинает расти, достигая 100% в течение следующих 5 минут. При температурах чуть выше указанного интервала резкий рост конверсии наблюдается с первых минут реакции и максимальная конверсия достигается за еще короткое время - 6-8 минут.

Зависимость полной конверсии монооксида углерода от времени на примере 2-х соотношений металлов (Cu:Mn:Fe =1:1:1 и Cu:Mn:Fe =2:1:1) представлена на рисунке. Как видно из рисунка, при одинаковом характере зависимости полная конверсия монооксида углерода при повышении температуры достигается при меньших затратах времени. Так, на катализаторе с соотношением металлов Cu:Mn:Fe=1:1:1 полная конверсия монооксида углерода в диоксид при температуре 170^0 С достигается в течение 9-и минут, а при температуре 200^0С - в течение 3-4 минут (рис, а). На катализаторе с соотношением металлов Cu:Mn:Fe=2:1:1 время полной конверсии монооксида углерода в диоксид составляет 10 минут при 145^0С и 6 минут при 170^0С (рис., б).

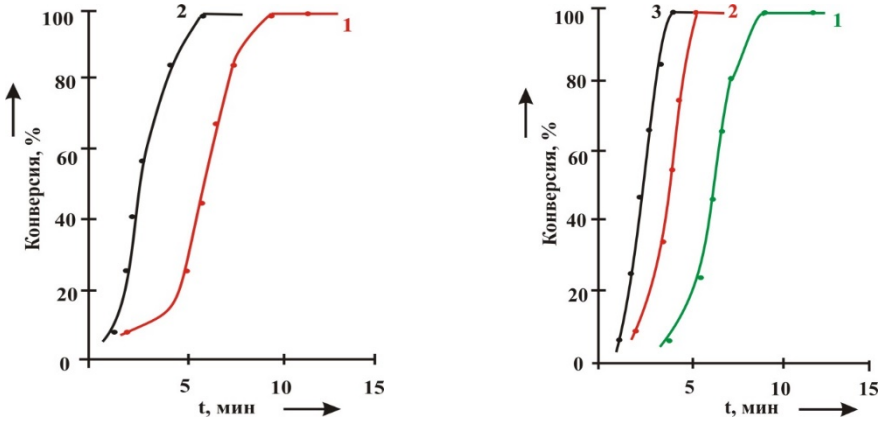


Рис. Зависимость конверсии монооксида углерода от времени при разных температурах на катализаторах с соотношением металлов:
а) Cu:Mn:Fe=1:1:1 (1-T=170^0C, 2- T=180^0C, 3 – T=200^0C).
б) Cu:Mn:Fe=2:1:1 (1 - T=145^0 C; 2 – T=170^0C).

Т.о., используя технологически простой золь-гель метод с горением, можно синтезировать активные многокомпонентные катализаторы на основе переходных металлов, содержащие оксидные и шпинельные (ферриты) фазы. Активность этих каталитических систем в низкотемпературном окислении моноксида углерода в диоксид, по-видимому, связана с взаимным влиянием содержащихся в них фаз, которое может проявляться в эффекте синергизма.

Литература:

[1] Xanthopoulos G.G., Novikova,c V.A., Knysha Yu.A. and Amosova A.P. // Eurasian Chemico-Technological Journal. 2015. V.17. P.17-32.
[2] Dey S., Mehta N.S. // Resources, Environment and Sustainability. 2020. V. 1, 100003.
10. Rola Mohammad Al Soubaihi, Khaled Mohammad Saoud and Joydeep Dutta.// Catalysts 2018, V. 8(12). P.660.
[3] Xiao-Na Li, Li-Na Wang, Li-Hui Mou and Sheng-Gui He. J. Phys. Chem. A 2019, V.123, P. 9257–9267.

ЗД-4-24

Изучение процесса углекислотной конверсии метана в присутствии наночастиц переходных металлов нанесенных на различные типы носителя

Керимова-Джафарова У.Н.[1], Кондратенко Е.В.[2]
1 – Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева МНО АР, Баку, Азербайджан
2 – Институт катализа Ассоциации Лейбница Ростокского университета (LIKAT), Росток, Германия
ujapharova@gmail.com

Проблемы, связанные с окружающей средой, такие как изменение климата и глобальное потепление, вызвали интерес ученых к поиску способа сокращения выбросов парниковых газов посредством углекислотной конверсии CH_4. В результате этой реакции образуется не только H_2, но и восстанавливаются CO_2 и CH_4. Несмотря на то что процесс является экологически выгодным, он не может быть реализован на промышленном уровне особенно в отношении дезактивации катализатора из-за использования очень высокой температуры. В последнее время было исследовано множество новых разновидностей катализаторов, в которых используются переходные металлы, структурированные оксиды кремния, цеолиты и т. д.[1].

В рамках совместных работ Института нефтехимических процессов МНО АР и Института катализа (Росток, Германия) синтезированы катализаторы для реакций углекислотной конверсии метана в синтез-газ на основе наночастиц Ru, Rh, Pt, нанесенные на различные подложки [2]. Размеры синтезированных наночастиц были определены методом SAXS, а диапазон распределения наночастиц по размерам был рассчитан на программе Image J. Размеры составляли в среднем от 1-1.2 до 3-3.5 нм в зависимости от метода синтеза. Полученные наночастицы были нанесены на различные подложки: γ-Al_2O_3, SiO_2, SiO_2-Al_2O_3 (1 и 10 % мас. SiO_2 – Siral-1; Siral -10) и MgO-Al_2O_3 (70 %мас. MgO – Pural MG70) в количестве 0.05% и 0.005% мас. методом влажной пропитки [3].

Было установлено что, наночастицы Ru, нанесенные на Siral-1 при времени работы 100-125 ч не теряли свою активность и работали стабильно, так же не наблюдалось отложения кокса на поверхности катализаторов. Rh содержащие катализаторы показали среднюю, а Pt-содержащие сравнительно низкую активность и стабильность.

Результаты определения активности катализаторов, приготовленных на основе наночастиц Rh полиольным методом, показали, что эти катализаторы менее активны по сравнению с катализаторами, приготовленными на основе наночастиц, полученными методом этиленгликоля. Это связано, в основном, с размером наночастиц, так как в первом случае они имеют размеры 3-3.5 нм, а во втором - 1-1.2 нм.

На рис.1 приведены результаты изменения конверсии метана в процессе углекислотной конверсии метана в зависимости от типа носителя, вида и концентрации наночастиц металлов [4,5]. Условия опытов: P =1 атм.; T = 800^{0}C; CO_2 : CH_4 = 1:1.2; скорость потока CH_4+Ar+CO_2 - 491 мл/мин.; масса катализатора–50 мг.

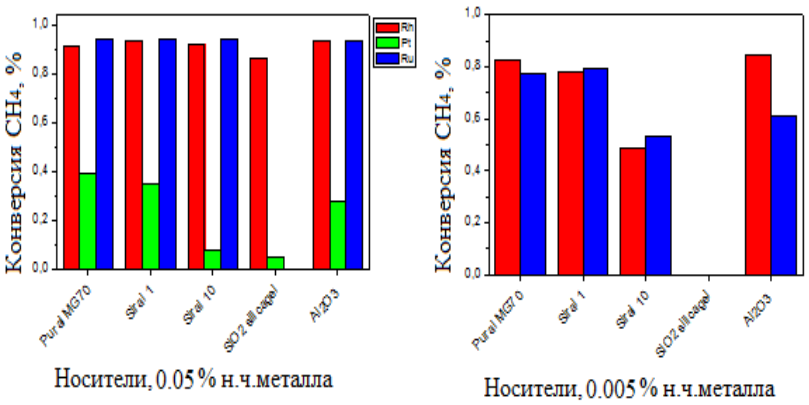


Рис.1. Изменение конверсии CH_4 в зависимости от типа носителя, от вида и концентрации наночастиц металла в реакции углекислотной конверсии метана.

Было установлено что, в присутствии катализатора с концентрацией активного компонента в количестве 0.05% масс. конверсия CH_4 и CO_2 в процессе углекислотной конверсии метана составляет 93-95 и 100% соответственно. С уменьшением концентрации активного компонента до 0,005% конверсия метана снизилась до 83-85%, в то время как конверсия CO_2 была равна 95-98%.

Металлы, нанесенные на γ-Al_2O_3, SiO_2-Al_2O_3 (1,10% масс.SiO_2), более активны в процессах риформинга метана, что согласуется с данными [6]. SiO_2 обладает низкой, а MgO-Al_2O_3 -средней активностью.

Литература:

[1] Wang C., Wang Y., Cheng M., Liang D., Yang Z., Cheng W., Tang Z., Wang J., Zhang H. Recent advances during CH_4 dry reforming for syngas production: A mini review, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 46, Issue 7, 2021, pp.5852-5874

[2] Berger-Karin C., Steinfeldt N., Kondratenko E. V. et all. Tailored noble metal nanoparticles on γ-Al_2O_3 for high temperature CH_4 conversion to syngas// ChemCatChem Communications, 2012, No.4, 1368–1375

[3] Supported metals in catalysis. /Edited by James A Anderson Marcos Fernandez Garcia, Catalytic Science Series – Vol.5, 2005, 368 p.

[4] Kasimov A.A., Rodemerck U., Kondratenko V.A., Sokolov S., Linke D., Kondratenko E.V. Effect of size and support on activity, selectivity and on-stream stability of Pt, Rh, and Ru nano-particles in partial oxidation of methane to synthesis gas / Selective Oxidation and Functionalization: Classical and Alternative Routes and Sources DGMK Conference, *October 13-15* 2014, Berlin

[5] Kondratenko V.A., Karimova U.N., Kasimov A.A., Kondratenko E.V. Methane conversion into synthesis gas over supported well-defined Pt, Rh or Ru nanoparticles: Effects of metal and support/Applied Catalysis A: General, Volume 619, 5 June 2021, 118143

[6] Li J.M., Huang F.Y., Weng, W.Z. et al. Effect of Rh loading on the performance of Rh/Al_2O_3 for methane partial oxidation to synthesis gas. Catal. Today 2008, 131, 179-187

ЗД-4-25

«One-pot» переработка возобновляемого растительного компонента цитраля в ценный коммерческий продукт ментол

Корешкова Д.А.[1,2], Симакова И.Л.[2]
1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
2 – Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия
24.koreshkova.diana.02@mail.ru

Цитрусовая промышленность занимает второе место по объему переработки фруктов. Ежегодно образуется около 10 млн. т отходов цитрусовых с высокой концентрацией эфирных масел [1]. Цитраль, являющийся основным компонентом цитрусовых эфирных масел растительного происхождения, представляет собой перспективный материал для синтеза коммерческих соединений, например, ментола. Разработка эффективного метода синтеза ментола из цитраля позволит эффективно утилизировать цитрусовые отходы, обеспечивая устойчивое развитие экономики замкнутого цикла. Согласно проведенному литературному анализу Ni катализатор на основе цеолита, демонстрирует высокую каталитическую активность в «one-pot» синтезе ментола из цитраля, селективность процесса составляет ~74% [2,3].

Целью работы является исследование «one-pot» превращения цитраля в ментол в присутствии Ni нанесенного на H-Beta-38 в восстановительной атмосфере, изучение влияния температуры реакции и связующего на выход целевого продукта.

В качестве катализатора синтезирован 11% Ni на смеси цеолита H-Beta-38 и связующего (бентонит) (70/30). Жидкофазное гидрирование цитраля проводили в следующих условиях - C_0 цитраля = 0,086 М (Sigma-Aldrich, цис-/транс- = 1) в циклогексане (15 мл), 150 мг катализатора, P_{H_2} = 10 ати. Анализ продуктов осуществляли методом ГЖХ и ГХ-МС. Для выявления влияния температуры на конверсию изомеров цитраля и селективность образования целевого продукта были проведены эксперименты при температурах 60 °C, 70 °C, 80 °C и 90 °C. В ходе работы найдены скорости гидрирования цитраля и образования ментола при разных значениях температуры реакции (таблица 1).

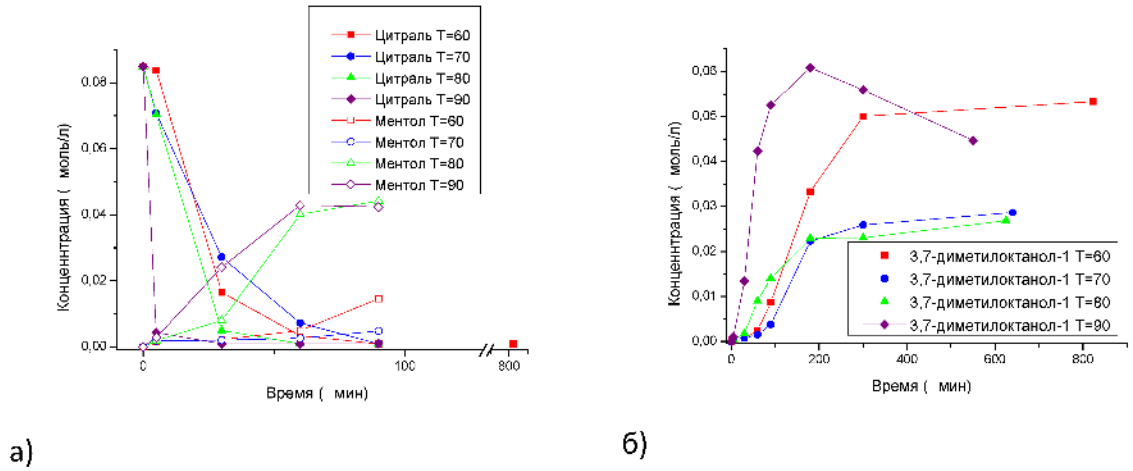
Табл. 1. Скорости реакции при различных температурах на Ni/(H-Beta-38+бентонит)

T, K	Вещество	Скорость реакции, $w \cdot 10^{-4}$, моль/л·мин	T, K	Вещество	Скорость реакции, $w \cdot 10^{-4}$, моль/л·мин
333	Цитраль	36,8	353	Цитраль	47,6
	Ментол	0,9034		Ментол	8,07
343	Цитраль	29,0	363	Цитраль	203,9
	Ментол	0,442		Ментол	11,5

Было выявлено, что наиболее высокая степень конверсии цитраля наблюдается при температуре реакции 90 °C, далее убывает в ряду 80 °C > 60 °C > 70 °C. Однако при заданной температуре идёт интенсивное образование 3,7-диметилоктанола-1 (рис.1-б), это объясняется тем, что цитраль превращается по маршруту гидрирования,

представленному на рисунке 2. Наименьшие значения скорости образования и селективности по изопулеголу, а в дальнейшем и по ментолу, наблюдались при температурах реакции 60 °С и 70 °С. Определена энергия активации реакции гидрирования цитраля (E_a=55,5 кДж/моль) и образования рацемической смеси ментолов (E_a=105,2 кДж/моль).

Наиболее высокая скорость превращения цитраля в ментол и наименьший вклад побочных реакций наблюдали при температуре 80°С. Данные условия реакции обеспечивают протекание превращения по целевому маршруту, с наименьшим образованием 3,7-диметилоктанола-1 и цитронеллола в виде побочных продуктов [4,5].



а) б)

Рис. 1. Кинетические кривые превращения цитраля на катализаторе Ni/(H-Beta-38+бентонит): а) цитраль; б) 3,7-диметилоктанол-1

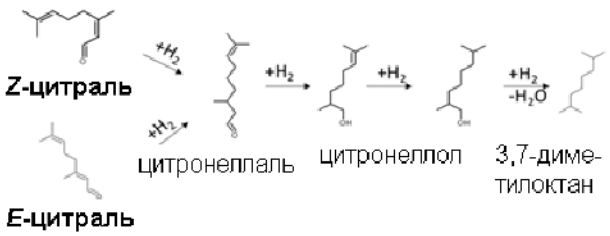


Рис. 2. Схема превращения цитраля в 3,7-диметилоктанол-1

Литература:

[1] Zema D.A., Calabro P.S., Folino A., Tamburino V., Zappia G., Zimbone S.M. Valorisation of citrus processing waste: A review // Waste Management. – 2018. - Vol. 80. - P. 252-273.

[2] Trasarti, A.F.; Marchi, A.J.; Apesteguía, C.R. Design of catalyst systems for the one-pot synthesis of menthols from citral // J. Catal. – 2007. – Vol. 247. - P. 155–165.

[3] Deliy I.V., Danilova I.G., Simakova I.L., Zaccheria F., Ravasio N., Psaro R. Tuning Selectivity through the Support in the Hydrogenation of Citral over Copper Catalysts // Catalysis of Organic Reactions: 22nd Conference, Chem. Ind. - Boca Raton, Florida, 2009. - Vol. 123. - P. 87-92.

[4] Simakova I., Mäki-Arvela P., Martinez-Klimov M., Muller J., Vajglova Z., Peurla M., Eränen K., Murzin D.Y. Continuous Synthesis of Menthol from Citronellal and Citral over Ni-Beta-Zeolite-Sepiolite Composite Catalyst // Applied Catalysis A: General. - 2022. - Vol. 636. P. 118586.

[5] Simakova I.L., Vajglová Z., Mäki-Arvela P., Eränen K., Hupa L., Peurla M., Mäkilä E.M., Wärnå J., Murzin D.Y. Citral-to-Menthol Transformations in a Continuous Reactor over Ni/Mesoporous Aluminosilicate Extrudates Containing a Sepiolite Clay Binder // Organic Process Research & Development. - 2022. - Vol. 26, N 2. - P. 387-403.

ЗД-4-26

Модифицированные катализаторы на основе Fe-наночастиц для увеличения эффективности электрохимической реакции синтеза аммиака

Кузнецова И.И.[1], Лебедева О.К.[1], Культин Д.Ю.[1], Кустов Л.М.[1,2]

1 – Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

2 – Институт органического синтеза им.Н.Д. Зелинского Российской академии наук, Москва, Россия

kuznetsowair@yandex.ru

К процессам, относящимся к области водородной энергетики, в современной научной литературе относят не только непосредственно реакции синтеза водорода (так называемого "коричневого", "голубого" и "зеленого" водорода, в зависимости от способа получения) и синтеза переносчиков водорода (например, так называемые LOHC (liquid organic hydrogen carriers) жидкие органические носители водорода) [1], но и реакции с непосредственным участием водорода (молекулярного или атомарного, адсорбированного на поверхности катализатора) для получения ценных органических [2] или неорганических продуктов. Электрокаталитическая реакция восстановления азота (NRR), разработанная для замены энергоемкого и экологически небезопасного процесса производства аммиака Габера-Боша, относится к процессам, связанным с водородной энергетикой. Упрощенным вариантом этой реакции считают реакцию восстановления нитратов до аммиака (NO_3RR) (схема), технически более удобную для изучения подходящих электродов-катализаторов. Экологически чистые и служащие для энергетики будущего материалы [3] могут быть применены для этих процессов как электроды –катализаторы.

(NRR): $N_2(g) + 6H^+(aq) + 6e- \rightleftharpoons 2NH3(aq)$ $E^0 = 0.092$ В отн. ОВЭ

(NO_3RR): $NO_3^- + 9H^+ + 8e- \longrightarrow NH_3 + 3H_2O$, $E^0 = - 0.12$ В отн. ОВЭ

Главная цель это повышение уровня наших знаний и понимания механизма протекающих процессов NO_3RR и NRR и тем самым в итоге повышения эффективности этих процессов. Работа, в данном виде не носила задачу создания готовых промышленных катализаторов и установок, главным критерием эффективности служит Фарадеевская эффективность (FE) или выход по току, которая строго говоря, показывает только один аспект эффективности, хотя и важнейший на современном уровне является селективность [4].

Нанокатализаторы получали электрохимическим осаждением [5]. Использование электрохимически осажденных наночастиц железа на поверхность графитовой подложки показывает умеренные значения FE=от 10-25 % до 33-50 %, значительно

зависящее от массы осажденных наночастиц (увеличивается с увеличением массы). При этом наблюдается резкое увеличение FE=47-50 % при добавлении незначительной массы наночастиц кобальта даже при самых низких массах наночастиц железа.

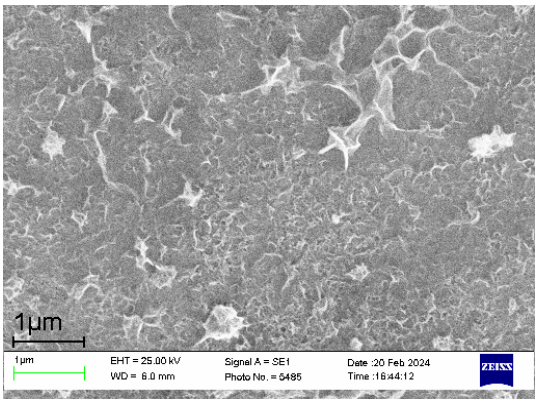


Рис. 1. СЭМ поверхности графита с осажденным Fe в течение 30 мин (-1мА/см2)

Таким образом, с помощью созданной установки были получены и испытаны в электрокаталитической реакции восстановления нитратов до аммиака электрохимически осажденные катализаторы, содержащие наночастицы железа, модифицированные наночастицами кобальта на графитовой подложке. Следует отметить, что задачи и формулировка эксперимента полностью соответствуют целям и необходимым требованиям, указанным в совсем недавней работе (декабрь 2023 г.) ученых, которые являются мировыми лидерами в этой области [6].

Литература:

[1] Lebedeva O.; Kultin D.; Kalenchuk A.; Kustov L. // Current Opinion in Electrochemistry. 2023. Vol.38. 101207.
[2] Максимов А.Л., Белецкая И.П. // Успехи химии. 2024. Т.93 (1). RCR5101.
[3] Chernysheva D. V. , Smirnova N. V. , Ananikov V. P. // ChemSusChem. 2024. Vol.17, e202301367.
[4] Ye M., Jiang X., Zhang Y., Liu Y., Liu Y., Zhao L. // Nanomaterials. 2024. Vol.14 (1). 102.
[5] Kuznetsova I., Lebedeva O., Kultin D., Perova N., Kalmykov K., Chernavskii P., Perov N., Kustov L. // Int. J. Mol. Sci. 2023. Vol.24. 13373.
[6] John J., MacFarlane D.R., Simonov A.N. // Nat. Catal. 2023. Vol.6. 1125.

ЗД-4-27

Органокатализ – перспективы применения в переработке нефтехимического сырья

Курганова Е.А., Кошель Г.Н., Фролов А.С., Кабанова В.С., Баёв Е.И.
Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия
kurganovaea@ystu.ru

Во второй половине прошлого столетия на гомогенный процесс жидкофазного аэробного окисления возлагались очень большие надежды, как на относительно дешёвый способ получения кислородсодержащих веществ из углеводородного сырья. Однако данный способ оказался низкоселективным по многим ценным промежуточным продуктам (гидропероксиды, спирты, альдегиды) и интерес к нему исследователей во всем мире несколько снизился, тем более что практическая реализация процесса сопровождалась рядом трудностей, связанных с разделением продуктов, выделением и регенерацией гомогенных катализаторов. Тем не менее, по всему миру ряд крупнотоннажных производств оказались конкурентноспособными, в частности, процессы, связанные с окислением циклогексана, этилбензола, кумола и его производных с получением соответствующих гидропероксидов, которые находят широкое применение в различных областях химической промышленности. Как правило, эти процессы в настоящее время проводятся в отсутствие катализаторов с инициаторами радикально-цепных схем окисления. К сожалению, в большинстве случаев инициированное окисление характеризуется достаточно низкими скоростью протекания реакции и конверсией исходного сырья.

Применение фталимидных органических соединений в качестве катализаторов является объектом интереса многих исследователей при поиске новых путей осуществления селективных химических процессов.

Комплекс проведённых нами исследований подтвердил высокую эффективность использования *N*-гидроксифталимида и его производных при жидкофазном аэробном окислении циклогексана, циклогексанола и широкого ряда алкилароматических углеводородов до соответствующих кислородсодержащих органических соединений, являющихся ценными продуктами основного органического синтеза. Установлено, что данные каталитические системы повышают конверсию исходного сырья, скорость и селективность образования целевых продуктов, и при всём этом не участвуют в разложении гидропероксида, т.е. укрепление оксидатов в их присутствии будет является технологически приемлемым. Обеспечение высокой конверсии углеводорода за один подход может значительно сократить энергоёмкость соответствующих производств, так как именно на выделение и рецикл непревращенного сырья приходится основная часть энергозатрат.

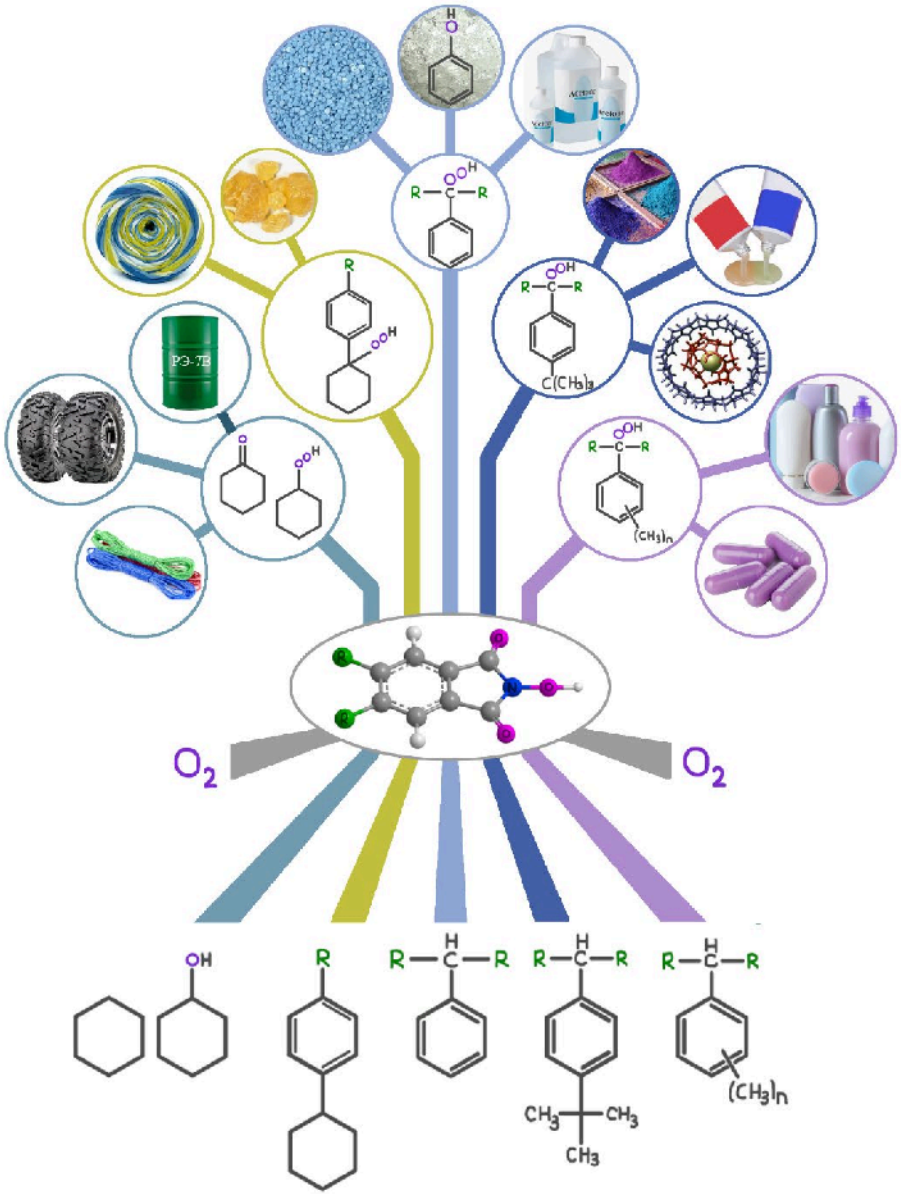


Рис. 1. Направления использования фталимидных катализаторов

СД-4-28

Научные основы технологии получения димерных продуктов сопряжённым процессом конденсации-гидрирования кетонов на полифункциональных катализаторах

Лебедев И.В., Марцинкевич Е.М., Брук Л.Г.
МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия
ilya1647@mail.ru

В настоящее время одним из актуальных направлений является разработка и исследование высокоэффективных и селективных катализаторов для процессов, включающих образование новых углерод-углеродных связей. Среди многочисленных способов важное место занимают реакции альдольно-кротоновой конденсации альдегидов и кетонов, одним из представителей которых является метилэтилкетон (МЭК). Он имеет высокий потенциал для разработки каталитических методов получения синтонов для лекарственных препаратов и продуктов широкого назначения, а также эффективных добавок к моторным топливам [1].

В данной работе исследуются катализаторы сопряжённого процесса конденсации-гидрирования МЭК в виде Pd/C [2], высокая эффективность которых обусловлена большой удельной поверхностью активированного угля, что способствует формированию высоко дисперсных, активных палладиевых частиц. Нами было установлено, что активированный уголь, взятый в качестве носителя, по результатам рентгеновского энергодисперсионного анализа, содержит в незначительных количествах, на уровне 0.1 масс. %, примеси Na, Mg, Al, P, Mn, Fe и Cu. В несколько большем количестве содержатся K, Cl и Si. Основное внимание привлекает довольно высокое содержание серы и кальция.

В различных работах говорят о специфическом характере взаимодействия кальция с палладием на поверхности активированного угля. Подобное взаимодействие в основном проявляется в том, что в течение классической пропитки носителя раствором соли палладия происходит также ионный обмен Pd^{2+} на Ca^{2+}. Протекание ионного обмена преимущественно направляет палладий при ионном обмене во время нанесения на активированный уголь на кальциевую фазу. Таким образом, можно сделать вывод, что стабильность палладия на активированном угле находится в корреляции с массовой долей кальция [3,4].

В настоящей работе по результатам серии экспериментов была изучена эффективность работы катализаторов Pd/C, которые готовили комбинированным методом пропитки и ионного обмена различными солями ($Ca(NO_3)_2$, $Ca(CH_3COO_2)_2$ и $CaSO_4$), с использованием в качестве носителя активированного угля (АУ №10). Был также установлен характер зависимости эффективности работы катализатора от массового содержания в нем кальция.

Нами было установлено, как температура, время контактирования, природа активного металла, содержание палладия и мольное отношение H2/МЭК влияют на показатели эффективности процесса.

Благодарности: Работа выполнена в рамках инициативной темы №197-ИТХТ

Литература:

[1] V. O. Samoilov, R. S. Borisov, T. I. Stolonogova, D. P. Zarezin, A. L. Maximov, M. V. Bermeshev, E.A. Chernysheva, V. M. Kapustin. Fuel, vol. 280, 2020, pp. 1-12; DOI:10.1016/j.fuel.2020.118585.
[2] Diaz E., Mohedano A.F., Casas J.A., Calvo L., Gilarranz M.A., Rodriguez J.J. // Appl. Catal. B. Environ. 2011. V. 106. P. 469.
[3] Simagina V.I., Netskina O.V., Tayban E.S., Komova O.V., Grayfer E.D., Ischenko A.V., Pazhetnov E.M. // App.Catal. A. Gen. 2010. V. 379. P. 87.
[4] Е. С. Локтева, Е. В. Голубина, М. В. Антонова, С. В. Клоков, К. И. Маслаков, А. В. Егоров, В. А. Лихолобов. Кинетика и катализ, 2015, том 56, № 6, с. 753–762.

ЗД-4-29

Оптимизация состава и температуры прокаливания фотокатализаторов ZnO/SiO_2, полученных на основе биогенного кремнезема

Марченко А.В.[1,2], Ефимов И.М.[1], Арефьева О.Д. [1,2], Васильева М.С. [1,2]
1 – Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия
2 – Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
marchenko.av@dvfu.ru

Материалы на основе ZnO представляют интерес для гетерогенного фотокатализа в связи с тем, что ZnO эффективно поглощает ультрафиолетовое излучение по сравнению с другими полупроводниками и, следовательно, хорошо разрушает органические загрязнители. Для повышения их фотостабильности и устойчивости в водных растворах получают композиты ZnO/SiO_2 в матрице аморфного диоксида кремния. Синтезируют такие фотокатализаторы преимущественно золь-гель технологией, а в качестве предшественника диоксида кремния используют ТЭОС [1-3]. Но более предпочтительным является кремнезем, выделенный из кремнефильного растительного сырья, например, рисовой шелухи и соломы.

В настоящей работе были исследованы композиты ZnO/SiO_2 с матрицей из биогенного кремнезема из рисовой шелухи, оптимизирован их состав и температура прокаливания по фотоактивности.

В работе были синтезированы образцы ZnO/SiO_2 с массовой долей оксида цинка 20, 40 и 60 %, которые были прокалены при температурах 300, 325, 350, 375, 400 и 500 °C. Для их получения были использованы реактив $Zn(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O$ и кремнезем, осажденный из щелочного гидролизата шелухи риса сорта «Долинный» (Приморский край, п. Тимирязевский) [4].

Элементный анализ образцов выполнен на спектрометре EDX 800 HS (Shimadzu, Япония), рентгенофазовый анализ - на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия). ИК спектры поглощения записаны в области 400-4000 $см^{-1}$ в бромиде калия на ИК-Фурье спектрометре ФСМ 2201 (ИНФРАСПЕК, Россия). Фотокаталитическую активность образцов (загрузка 1 г/л) оценивали в реакции деградации органического красителя метилового оранжевого (pH 6,8; C=10 мг/л) в УФ области. Источником облучения была УФ-лампа 100P/F (максимум излучения при λ=365 нм).

Согласно данным рентгенофлуоресцентного анализа, содержание оксида цинка в композитах изменяется в диапазоне от 18% до 79%. По результатам рентгенофазового анализа образцы находятся в аморфно-кристаллическом состоянии. О наличии аморфной фазы свидетельствует размытый пик на рентгенограммах в области 2θ = 30°. В образцах идентифицирована фотоактивная фаза гексагонального ZnO.

Для оптимизации содержания ZnO в составе фотокатализаторов и температурного режима в качестве критерия оптимальности была выбрана степень деградации метилового оранжевого. С этой целью были проанализированы экспериментальные

данные по содержанию ZnO в составе реакционной смеси, температуре прокаливания и степени деградации метилового оранжевого.

Для обработки данных и поиска оптимальных условий получения образцов с наибольшей фотокаталитической активностью был использован метод градиентного спуска. Данный численный метод работает уже с аппроксимированной функцией любой размерности и позволяет находить локальный оптимум функции. Так как в данной работе использовался крупный шаг, то это позволило на первом этапе оценить примерное расположение максимума фотокаталитической активности и в дальнейшем работать уже в окрестности этой точки.

Результаты моделирования показали, что эффективность деградации метилового оранжевого возрастает с увеличением массовой доли оксида цинка в образцах до 40%. Дальнейший рост количества оксида цинка в составе композитов приводит к снижению активности. На эффективность деградации метилового оранжевого также оказывает температурный режим: наибольшую эффективность в реакции разложения метилового оранжевого проявили образцы, прокаленные при температуре 350 °C для всех составов.

Таким образом, золь-гель методом были получены фотокатализаторы ZnO/SiO_2 с матрицей из биогенного кремнезема из рисовой шелухи. Методом градиентного спуска были выявлены оптимальные состав и температура прокаливания для получения наиболее фотоактивных материалов в процессах деградации органических загрязнителей в водных объектах.

Благодарности: Работа выполнена в рамках госзадания ИХ ДВО РАН FWFN(0205)-2022-0003, раздел 1, тема 2.

Литература:

[1] Mocioiu O. C., Vladut C., Atkinson I., Bratan V., Mocioiu A. // Gels. 2022. Vol. 8. P. 498.
[2] Zhong J. B., Li J. Z., He X. Y., Zeng J., Lu Y., He J. J., Zhong F. // Synthesis and Reactivity in Inorganic. Vol. 44, № 8. P. 1203-1207.
[3] Abdel-Messih M., Shalan Ahmed, Sanad Mohamed, Ahmed Mohamed. // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2019. Vol. 30. P. 14291-14299.
[4] Zemnukhova L.A., Egorov A.G., Fedorishcheva G.A., Barinov N., Sokol'nitskaya T., Botsul A. // Inorganic materials. 2006. Vol. 42. P. 24-29.

ЗД-4-30

Катализ ионитами на основе нефтяных асфальтенов

Нагорнова О.А., Фосс Л.Е., Шабалин К.В., Якубов М.Р., Борисов Д.Н.
ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия
z-olya@mail.ru

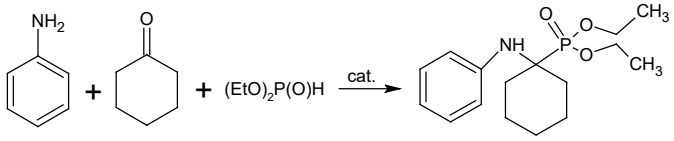
Одним из перспективных направлений в развитии каталитической химии является применение твердых катализаторов, которые обладают рядом преимуществ: простое отделение от реакционной массы, возможность повторного использования, соответствие экологическим требованиям, низкая коррозионная активность [1-3].

С целью изучения каталитических свойств ионитов, полученных в результате химической модификации нефтяных асфальтенов проведены реакции Кабачника-Филдса, этерификации, ацетализации, ацилирования и окисления.

Сырьем для получения ионитов являлись асфальтены гудрона (АО “ТАНЕКО”), выделенные по методике ASTM D4124-09. В качестве сульфирующего реагента использовали 95.6% серную кислоту, в качестве нитрующего реагента – 65% азотную кислоту, для восстановления образованных нитрогрупп – порошкообразную серу со степенью чистоты 99.9% и 9-ти водный сульфид натрия. Ионит на основе нефтяных асфальтенов, содержащий сульфокислотные группы (AS) получен по методике [4]; ионит, содержащий как сульфокислотные, так и нитрогруппы (ASN) описан в работе [5]; ионит, содержащий аминогруппы (AA) получен по методике [6]; медьсодержащий ионит (Asp-2[$Cu2^{+}$]) синтезирован согласно работе [7].

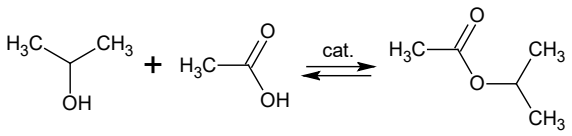
Полученные иониты исследованы в качестве катализаторов в реакциях органического синтеза.

1. Реакция Кабачника-Филдса:



Ионит ASN обладает высокой каталитической активностью, и позволяет получить диэтил[1-(фениламино)циклогексил]фосфонат с концентрацией 90% в реакционной массе за 30 мин при 60°C, скорость реакции при этом возрастает в 2.8 раза по сравнению с реакцией без катализатора [5].

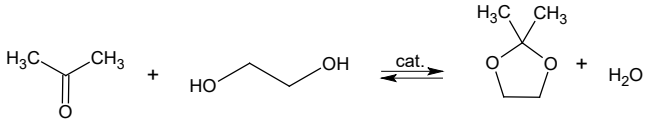
2. Реакция этерификации изопропилового спирта и уксусной кислоты:



Иониты AS и ASN обладают каталитической активностью в реакции синтеза сложного эфира. Конверсия уксусной кислоты протекает быстрее на ионите AS, чем на

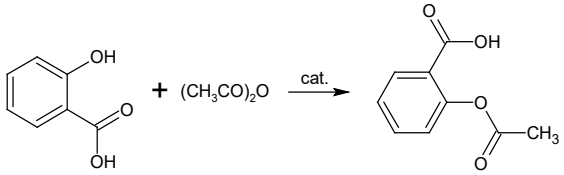
промышленном катионите КУ-2-8 и ASN. Конверсия спирта за 52 часа достигает 78% для ионита AS, 73% - для КУ2-8, и 69% - для ASN.

3. Реакция ацетализации этиленгликоля с ацетоном:



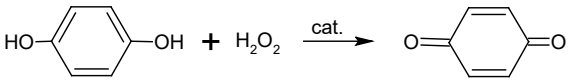
Катионит AS обладает высокой каталитической активностью и позволяет получить 2,2-диметил-1,3-диоксолан с выходом 91; 88; 92%, соответственно для 1-го, 2-го и 3-го рецикла катализатора [4].

4. Реакция ацилирования салициловой кислоты уксусным ангидридом:



Анионит АА обладает каталитической активностью в реакции синтеза ацетилсалициловой кислоты. Показано, что выход ацетилсалициловой кислоты после первого цикла использования ионита составил 70%, и 42% - при повторном использовании анионита.

5. Реакция окисления гидрохинона в бензохинон:



Медьсодержащий ионит Asp-2[Cu2^{+}] обладает каталитической активностью в реакции синтеза бензохинона. Выход целевого продукта реакции составляет 85%, при этом он достигается в 1.4 раза быстрее, чем в реакции без катализатора.

Изучение кислотного и основного катализа ионитами на основе нефтяных асфальтенов продемонстрировало их высокую каталитическую активность, сохранение активности при повторном использовании, что позволяет рассматривать их в качестве альтернативны традиционным гетерогенным катализаторам.

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН.

Литература:

[1] Полянский, Н. Г. Катализ ионитами. Химия, 1973.
[2] Ertl G., Knözinger H., Weitkamp J., ed. Preparation of solid catalysts. John Wiley & Sons, 2008.
[3] de Jong, Krijn P., ed. Synthesis of solid catalysts. John Wiley & Sons, 2009.
[4] Samoilov, V. et al., Catalysts, 2021, 11, 776.
[5] Foss L. E. et al., Kinetics and Catalysis 2022, 5, 593.
[6] Nagornova O. A. et al., Chemistry and Technology of Fuels and Oils, 2023, 5, 979.
[7] Shabalin K. V. et al., Petroleum Chemistry, 2022, 2, 222.

ЗД-4-31

Сернокислотное алкилирование изоалканов олефинами в микроэмульсионной среде по типу Винзор III

Никитёнок А.В., Иванов Д.П., Бабушкин Д.Э., Кузьмин А.О.
Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
nikitenoka@catalysis.ru

Реакция жидкофазного алкилирования изоалканов олефинами (в основном изобутана бутеном), катализируемая жидкими или твёрдыми кислотами, является основой промышленных процессов получения ценнейшего высокооктанового компонента моторных топлив – алкилата, в идеале представляющего собой смесь триметилпентанов. Классическими жидкостными катализаторами данного процесса являются HF (около 100 установок в мире, с тенденцией к неуклонному сокращению и замене ввиду чрезвычайной опасности HF) и концентрированная H_2SO_4 (более 200 установок в мире с тенденцией к росту) производительностью свыше 70 млн. тонн/год. В России, по состоянию на 2024 год, эксплуатируется менее 10 установок сернокислотного алкилирования, общей производительностью до 0,5 млн.тонн/год.

Основной проблемой сернокислотного алкилирования изоалканов олефинами является чрезвычайно низкая растворимость изоалканов (изобутана) в серной кислоте, что наряду с высокой растворимостью олефина (бутена) приводит к многочисленным побочным реакциям, в частности, получению тяжёлых малоценных продуктов и изомеров октана с низким октановым числом – диметилгексанов, а также образованию кислото-растворимых масел (КРМ), что обусловливает высокий расход серной кислоты (до 50-90 кг H_2SO_4 /тонну алкилата) определяющий до 35% всех эксплуатационных затрат промышленной установки алкилирования.

Используемый подход к интенсификации процесса сернокислотного алкилирования заключается в организации интенсивного перемешивания в реакционной зоне установки. При этом необходимость эффективного отвода тепла данной высоко-экзотермической реакции и необходимость поддержания низкой температуры (около 5°C) в реакционной зоне накладывают дополнительные ограничения на подходы к реализации процесса. В связи с этим, с момента промышленной реализации сернокислотного процесса и по настоящее время, актуальным вопросом остаётся разработка дополнительных способов повышения его эффективности, одним из которых является модификация системы с использованием дополнительных поверхностно активных веществ (ПАВ) [1], в качестве которых в процессе участвуют КРМ, получающиеся в ходе побочных реакций. Однако на сегодняшний день ПАВ не используются в промышленности ввиду неконтролируемого пенообразования, образования эмульсии серной кислоты в алкилате, недостаточной эффективности и стабильности использованных систем.

ЗД-4-31

В работе была поставлена и решена задача поиска систем ПАВ/со-ПАВ, нерастворимых в среде алкилата и устойчивых в среде концентрированной H_2SO_4, с формированием термодинамически устойчивых микроэмульсий по типу Винзор III [2] в системе H_2SO_4 – изоалкан. Отличительной особенностью таких систем является близкое к нулю значение межфазного поверхностного натяжения, что приводит к быстрому обновлению поверхности контакта фаз и позволяет достичь максимального эффекта солюбилизации взаимно-нерастворимых компонентов, близкого к 1:1 объёмных долей для сбалансированной Винзор III микроэмульсии. Найденные системы ПАВ/со-ПАв представляют собой: стеариновая кислота (ПАВ) + перфторированная сульфокислота (со-ПАВ), диметилдиоктадециламмония хлорид [3-4]. Небольшое добавление указанных ПАВ/со-ПАВ в реакционную среду (около 0,03% вес. относительно H_2SO_4) улучшает ключевые параметры реакции сернокислотного алкилирования, позволяя изобутану напрямую контактировать с активными интермедиатами реакции.

Экспериментально достигнуты следующие параметры реакции алкилирования изобутана 1-бутеном:

- Исследовательское октановое число (ОЧИ) получаемого в экспериментах алкилата выше 100 (в промышленности получают продукт с ОЧИ 96-98);
- Выход алкилата на единицу массы бутена увеличен в 1,4 раза с учётом реакции самоалкилирования;
- Снижение скорости образования побочных кислот-растворимых масел (КРМ) более, чем в 10 раз, по сравнению использованием не-модифицированной H_2SO_4, с ожидаемым увеличением срока выработки H_2SO_4;
- По окончании процесса алкилирования, ввиду изменения среднего числа атомов углерода в среде изоалкан-аклилат, происходит полное разделение реакционной среды с исчезновением микроэмульсии Винзор III и выделением чистой углеводородной фазы.

Литература

[1] Кудинов А.В., Рябов В.Г., Углев Н.П. Механизм действия ПАВ в процессе сернокислотного алкилирования изобутана олефинами // Научно-технический вестник Поволжья: Технические науки. 2014. №. 2. С. 151–160.
[2] Salager, J.-L. and et al. Enhancing Solubilization in Microemulsions—State of the Art and Current Trends // J. Surfactants Deterg. 2005, 8 (1), 3–21.
[3] Кузьмин, А. О.; Никитёнок, А. В. Способ жидкофазного кислотного алкилирования изоалканов олефинами // RU 2815695 C1, 2024.
[4] Бхаттачариия, А.; Брикер, Д. К.; Райли, М.; Кузьмин, А. О. Способ алкилирования, катализируемого жидкой кислотой // RU2782562 C2, 2022.

ЗД-4-32

Получение карвеола гидрированием карвона в мягких условиях реакции

Осадчая Т.Ю., Афинеевский А.В.
Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия
osadhayatyu@gmail.com

Жидкофазным гидрированием карвона возможно получать карвеол, по крайней мере в начальный момент времени, кроме того это позволит радикально снизить количество отходов и уменьшить количество энергозатрат [1]. Карвон представляет собой моноциклический монотерпеноид, содержащий экзо- и эндо- двойные связи «углерод-углерод» (-C=C-) и карбонильную группу (-C=O).

Карвеол является химиопротекторным агентом в противоопухолевых фармацевтических композициях. Он также используется во многих различных отраслях промышленности, причём некоторые из них используют его в качестве ингредиента в парфюмерии, пищевой промышленности и фармацевтических препаратах. В пищевой промышленности карвеол используется как ароматизатор и консервант, в парфюмерии – как отдушка в косметических продуктах. В фармацевтической промышленности его добавляют в состав композиций благодаря антиоксидантным и бактерицидным свойствам.

Процессы, применяемые для производства ненасыщенного спирта (карвеола), часто характеризуются высокими температурами (≥140 °C) и/или давлением (≥150 атмосфер). Селективное гидрирование карбонильной группы карвона, используемого в качестве исходного сырья, представляет собой альтернативный подход. Однако исследования в этой области ограничены низким выходом целевого продукта, при этом в основном используются Pt-катализаторы.

Цель настоящей работы заключалась в максимизации выхода карвеола из карвона с использованием катализатора Pd/Al_2O_3, активного и селективного при комнатной температуре и атмосферном давлении.

В работе использовали коммерческий катализатор 1,2 мас.% Pd/Al_2O_3 (Sigma-Aldrich) фракции ≤75 мкм, активированный в вертикальном трубчатом стеклянном реакторе с неподвижным слоем (внутренний диаметр 15 мм) при температуре 573 К (скоростью нагрева 10 К/мин) в атмосфере водорода (60 $см^3$/мин). Хемосорбция, определение удельной поверхности и ТПД осуществляли на приборе CHEM-BET 3000 (Quantachrome, США), воспроизводимость составила ±7%. Для анализа структуры палладия в объёме фазы носителя проводили рентгеновскую дифрактометрию на установке Bruker/Siemens D500 (Германия) с использованием излучения Cu/Kα. Морфология частиц палладия определялась методом STEM (JEOL 2200FS, Япония) с использованием программы Gatan Digital Micrograph 1.82.

Коммерческие реагенты – карвон (98%), карвакрол (98%), дигидрокарвон (99%) и карвеол (98%) марки Sigma-Aldrich – использовались в поставляемом виде.

Карватанацетон, карваментон и карвоментол были синтезированы по следующей методике [2].

Концентрация гидрируемого карвона составляла 0.25 × 10^{-3} моль/см^3. Условия реакции: атмосферное давление, диапазон температур 273–323 К. Концентрации исходного соединения и продуктов реакции определялись методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектором на приборе Perkin Elmer Auto System XL с инжектором с разделением и пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой Stabilwax (RESTEK, США). Обработка данных проводилась с помощью системы TotalChrom.

Кинетика жидкофазной реакции гидрирования карвона изучалась изотермически при различных температура и постоянном давлении водорода (равном атмосферному) на катализаторе сразу после активации водородом.

Оптимальная скорость восстановления карвона достигается при размере частиц катализатора ≤80 мкм.

Селективность по карвеолу достаточно низкая во всех растворителях (в полярных растворителях – следы), в толуоле достигает только 20% (рис.1).

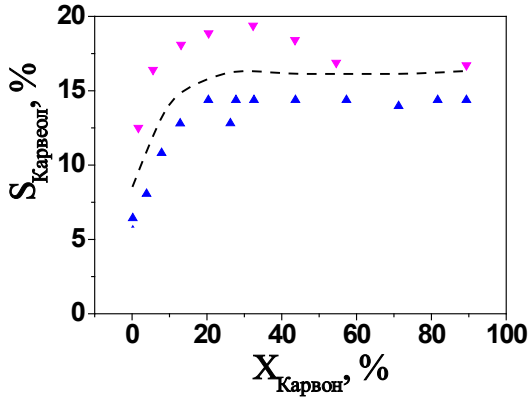


Рис. 1. *Изменение селективности карвеола от конверсии карвона в реакционной смеси при P=1 атм и T=305K в исследуемых растворителях: ▲ - гексан; ▼- толуол*

Таким образом, был достигнут уровень производства карвеола на порядок выше, чем сообщается в литературе. В дальнейшем планируются работы по повышению селективности по карвеолу до 50-70%.

Благодарности: Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда №24-23-00362, https://rscf.ru/project/24-23-00362/. Работа согласована с планом НИР Научного совета РАН по физической химии на 2024.

Литература:

[1] de Miguel S.R, Román-Mart´ınez M.C., Cazorla-Amorós D., Jablonski E.L., Scelza O.A. Effect of the support in Pt and PtSn catalysts used for selective hydrogenation of carvone // Catalysis Today. - 2001. –V. 66. – P. 289-295.

[2] Stassi J., Ramos G., de Miguel S., Zgolicz P. Hydrogenation of Citral and Carvone on Pt-Based Supported Metallic Catalysts. A Comparative Study on the Regioselectivity and Chemoselectivity. NY.: Rochester, 2023. P.1-41. https://doi.org/10.2139/ssrn.4348853.

ЗД-4-33

Гиперсульфированные катиониты в качестве катализатора в процессе этерификации жирных кислот

Отопкова К.В.[1,2], Есипович А.Л.[1,2], Байдаченко В.Е.[2], Смирнов М.А.[2]
1 – ННГУ им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
2 – НГТУ им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия
k.otopkova@gmail.com

Метиловые эфиры жирных кислот (МЭЖК) являются перспективным сырьем для химической промышленности. МЭЖК могут быть использованы для производства поверхностно-активных веществ, ингибиторов коррозии, жирных спиртов, полимеров и других ценных продуктов. Кроме того, МЭЖК используются в качестве пластификатора для изделий из ПВХ медицинского и пищевого назначения, а продукты их эпоксидирования предложено использовать в качестве эффективных стабилизаторов деструкции ПВХ. Для получения МЭЖК используют различные виды сырья, такие как пищевые и непищевые растительные масла, животный и рыбий жир, липиды микроводорослей и осадки сточных вод, а также отработанное кулинарное масло.

Более дешевым сырьевым источником являются непищевые масла, например, масло рыжика и отработанные кулинарные масла Недостатком использования данного сырья является высокое содержание жирных кислот (ЖК).

В настоящее время для переработки сырья с высоким содержанием ЖК предлагается проводить процесс в две стадии. На первой стадии проводится этерификация свободных жирных кислот в присутствии кислотных катализаторов, а на второй стадии процесс переэтерификации в присутствии оснований.

При использовании гомогенных кислотных катализаторов требуется использование дорогостоящего оборудования, а также проведение сложного многоступенчатого процесса нейтрализации продуктов реакции, который приводит к образованию большого количества трудно утилизируемых отходов. Таким образом, в последние года активно разрабатываются альтернативные технология этерификации, основанные на использовании гетерогенных катализаторов.

Катионообменные смолы являются перспективным катализатором в химической промышленности. За счет высокой концентрации кислотных центов они способны катализировать реакцию в мягких условиях. Однако коммерческие катиониты имеют низкую активность по сравнению с серной кислотой.

Для улучшения активности коммерческих катионитов в процессе этерификации ЖК нами было проведено повторное сульфирование промышленных катионитов в присутствии сульфирующих агентов. Повторное сульфирование позволило увеличить концентрацию кислотных центов.

В ходе повторного сульфирования были получены образцы с содержанием протонных кислотных центров в 1,5 раза больше чем у исходных промышленных

образцов и высокой активностью, сравнимой с серной кислотой в процессе этерификации жирных кислот метанолом, результат представлен в таблице 1.

Таблица 1

Результаты каталитической активности

Время, мин	Конверсия ЖК, %		
	Серная кислота	Промышленный катионит	Гиперсульфированный катионит
60	30.316	12.289	26.811
120	46.212	18.379	39.955
240	55.645	29.615	56.184

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках научного проекта FSWR2022-0003.

ЗД-4-34

Каталитические свойства биметаллических наночастиц на основе меди и серебра в реакциях гомообмена водорода

Пшеницын М.Б., Ефимов С.А., Одинцов А.А., Жаворонкова К.Н., Боева О.А.
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», Москва, Россия
pshenmichail@gmail.com

На сегодняшний день большой интерес вызывает изучение свойств различных наноструктур в связи с их уникальными свойствами. Среди данных структур можно выделить металлические наночастицы, обладающие несвойственными для макрообъектов того же металла адсорбционными, каталитическими и магнитными свойствами. В данной работе представлены результаты исследований вышеперечисленных свойств биметаллических наночастиц на основе меди и серебра в реакциях гомообмена водорода. Полученные закономерности в дальнейшем можно использовать для исследований других каталитических процессов с участием молекулярного водорода.

Объекты исследований – моно- и биметаллические наночастицы меди и серебра в различных соотношениях, нанесённые на γ-Al_2O_3. Данные системы получены пропиткой носителя солями-прекурсорами металлов, взятых в различных соотношениях, с последующим разложением в водороде при 350°C. Масса наночастиц металлов после разложения составила 1% от массы каталитической системы.

Модельные реакции – изомерная конверсия протия и дейтеро-водородный изотопный обмен. Реакции проведены при давлении 0,5 Торр, чтобы исключить лимитирование процесса диффузией, и температуре -196°C, схема экспериментальной установки описана в статье [1]. Результаты исследований представлены на рис. 1 в виде зависимости удельной каталитической активности $K_{уд}$ (молекул/(с·см^2)) от состава катализатора.

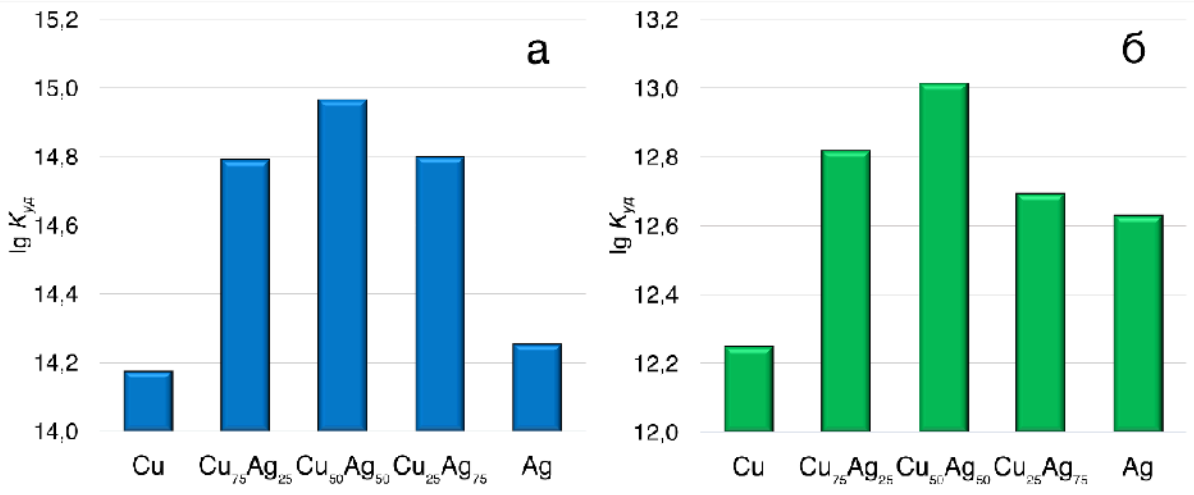


Рис. 1. Зависимость удельной каталитической активности исследованных образцов от состава наночастиц в реакциях орто-пара конверсии протия (а) и дейтеро-водородного обмена (б)

Исследованные каталитические системы проявили активность в обеих реакциях, при этом видно, что биметаллические наночастицы, особенно эквимолярного состава, в сравнении с моночастицами, оказались более эффективными. Данное явление нельзя объяснить сложением свойств металлов, образующих наночастицу, из чего следует вывод о наличии синергизма при взаимодействии меди и серебра в составе наноструктуры. Данное явление ранее выявлено у биметаллических наночастиц на основе меди и золота [2].

Следует обратить внимание на различие в значениях удельной каталитической активности наночастиц одного и того же состава в двух исследованных реакциях. Изомерная конверсия протекает практически на 2 порядка быстрее изотопного обмена, что нельзя объяснить кинетическим изотопным эффектом, в связи с чем следует вывод о принципиально отличающихся механизмах протекания данных реакций. Орто-пара конверсия способна протекать по магнитному и химическому механизму, в то время как дейтеро-водородный обмен – только по химическому. Следовательно, на поверхности как моно-, так и биметаллических частиц меди и серебра протекает магнитная изомерная конверсия протия, из чего следует вывод, что данные наночастицы обладают магнитным моментом, что несвойственно этим металлам в макромире.

Из вышесказанного следует, что при уменьшении размеров массивных металлов до состояния наночастиц медь и серебро становятся способны катализировать реакции с участием молекулярного водорода, как по химическому, так и, благодаря появлению магнитного момента, по магнитному механизму. Взаимодействие данных металлов в составе наноструктур носит синергетический характер и приводит к увеличению каталитической активности в отношении рассмотренных реакций.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках программы развития РХТУ им. Д.И. Менделеева “Приоритет-2030”.

Литература:

[1] Sergeev M.O., Revina A.A., Busev S.A., Zolotarevskiy V.I., Zhavoronkova K N., & Boeva O.A. // Nanotechnology Reviews. 2014. Т. 3. № 5. С. 515-525.
[2] Boeva O., Kudinova E., Vorakso I., Zhavoronkova K., Antonov A. // International Journal of Hydrogen Energy. 2022. Т.47. №7. С. 4759-4765.

ЗД-4-35

Рисовая шелуха как источник модифицированных носителей для никелевых катализаторов метанирования CO_2

Родин В.Ю.[1], Новоторцев Р.Ю.[2], Магдалинова Н.А.[1]
1 – Ивановский государственный университет, Иваново, Россия
2 – Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия
zorg326@mail.ru

Метанирование CO_2 с получением CH_4 привлекает большое внимание для преобразования парниковых газов и производства синтетического природного газа, что выгодно как для энергетики, так и для окружающей среды [1,2]. Однако ключ к достижению высокой конверсии CO_2 и селективности CH_4 лежит в катализаторах с высокой эффективностью.В данном процессе в качестве катализаторов рассматриваются различные металлы, однако наиболее оптимальным является никель благодаря низкой стоимости и высокой активности [3].

Общепринято, что каталитическая активность гетерогенного катализатора может быть значительно повышена за счет подходящего носителя [4]. Углеродные материалы, такие как активированный уголь и углеродные нанотрубки, в последние десятилетия рассматриваются как одни из наиболее удачных носителей длякатализаторов благодаря их высокой удельной поверхности, большому объему пор, хорошей теплопроводности и низкой стоимости изготовления [5,6].

Рисовая шелуха (РШ) интересна как сырье для углеродных носителейэффективных катализаторов [7]. Также в литературе показано, что введение азотных поверхностных групп улучшает характеристики углеродсодержащих катализаторов для метанирования CO_2[8].

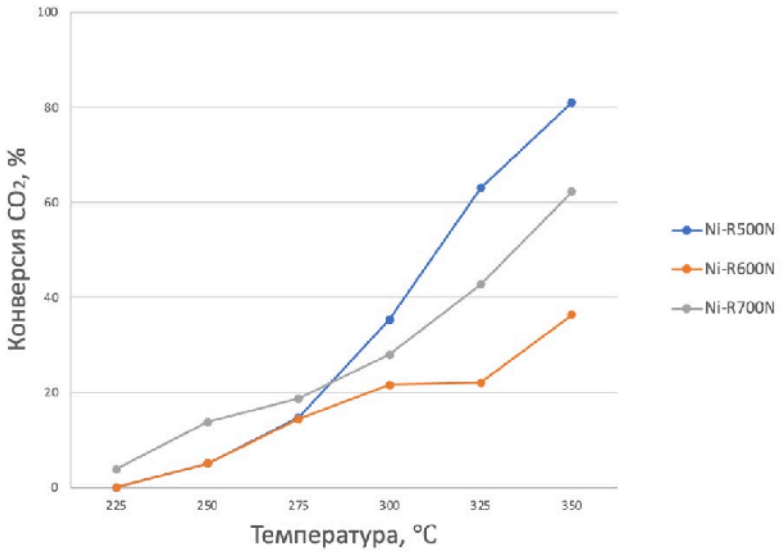


Рис. Температурные зависимости конверсии CO_2 в присутствии катализаторов Ni-R500N, Ni-R600N и Ni-R700N на основе носителей, прокаленных при 500, 600 и 700 °C соответственно.

ЗД-4-35

Целью данного исследования является синтез никелевых катализаторов на основе рисовой шелухи для метанирования углекислого газа. Модифицированный носитель катализаторов готовили путем прокаливания измельченной сухой смеси из РШ, мочевины и $NaHCO_3$. Температуру прокаливания варьировали в интервале 500–700 °C. Закрепление металла проводилось методом влажной пропитки раствором нитрата никеля(II). Все полученные катализаторы были испытаны в реакции метанирования CO_2 в температурном диапазоне 225–350 °C и 1 атм (рис.). Наибольшей активностью обладал образец Ni-R500N, она достигала 0,28 моль$_{CH4}$·г$_{Ni}^{-1}$·ч$^{-1}$ при 350°C.

Литература:

[1] Dreyer J. A. H. et al. Influence of the oxide support reducibility on the CO_2 methanation over Ru-based catalysts //Applied Catalysis B: Environmental. – 2017. – V. 219. – P. 715-726.

[2] Wang X. et al. CO_2 methanation on the catalyst of Ni/MCM-41 promoted with CeO_2 //Science of the total environment. – 2018. – V. 625. – P. 686-695.

[3] Cui Y., Schubert B.A., Jahren A.H. A 23 my record of low atmospheric CO_2 // Geology. – 2020. – V. 48. – P. 888-892.

[4] Yin S. et al. The influence mechanism of solvent on the hydrogenation of dimethyl oxalate //Chinese Journal of Chemical Engineering. – 2019. – V. 27. – №. 2. – P. 386-390.

[5] Cao Y. et al. Metal/porous carbon composites for heterogeneous catalysis: old catalysts with improved performance promoted by N-doping //Acs Catalysis. – 2017. – V. 7. – №. 12. – P. 8090-8112.

[6] Wang S. et al. Methanation of bio-syngas over a biochar supported catalyst //New Journal of Chemistry. – 2014. – V. 38. – №. 9. – P. 4471-4477.

[7] Zhu L. et al. Biochar: a new promising catalyst support using methanation as a probe reaction //Energy Science & Engineering. – 2015. – V. 3. – №. 2. – P. 126-134.

[8] Wang X., Liu Y., Zhu L., Li Y., Wang K., Qiu K., Tippayawong N., Aggarangsi P., Reubroycharoen P., Wang Sh. Biomass derived N-doped biochar as efficient catalyst supports for CO_2 methanation // Journal of CO_2 Utilization. – 2019. – V. 34. – P. 733-741.

ЗД-4-36

Энергоэффективная технология углекислотной конверсии метана

Синицин С.А., Шуляка С.Е.
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
sinitsin.s.a@muctr.ru

В последние несколько десятков лет наблюдается рост выбросов в атмосферу диоксида углерода антропогенного происхождения, образующегося при сжигании ископаемых топлив (нефтяной уголь, природный газ, биомасса), являющихся основным энергоресурсом [1]. Многими странами были заключены соглашения о сокращении выбросов диоксида углерода.* В связи с этим возникает необходимость разработки технологий накопления и улавливания CO_2, в том числе с целью его дальнейшей переработки, направленной на производство продуктов с высокой добавленной стоимостью: синтетического топлива или сырья и полупродуктов нефтехимии [2, 3].

Углекислотная конверсия метана — эндотермический процесс, что предполагает его проведение при высоких температурах (700–1000 ^oC) для достижения желаемых уровней конверсии сырья.

Большое число исследований посвящено моделированию термодинамики углекислотной конверсии метана при различных температурах, мольном отношении CO2/CH4, давлении, наличии/отсутствии окислителя с целью изучения влияния указанных параметров на протекание побочных реакций с образованием углерода [4].

Термодинамические расчеты показывают, что выше 900 ^oC мольное отношение H_2:CO близко к 1. Образование углерода является неизбежным ниже 900 ^oC. На основании вышесказанного можно сделать вывод о том, что повышение температуры способствует протеканию углекислотной конверсии метана и ингибирует побочные реакции. Но с точки зрения энергетических затрат проведение процесса выше 700 ^oC экономически невыгодно и требует дополнительных технических и технологических решений. Второй проблемой сдерживающей развитие процесса является отсутствие чистого углекислого газа, поскольку известно, что все катализаторы чувствительны к примесям в дымовых газах.

Масштабной реализации процесса углекислотной конверсии метана препятствуют высокие энергетические затраты. С целью повышения энергетической эффективности процесса многие крупные компании (Haldor Topsoe, BASF, Air Liquids и др.) используют комбинации различных методов конверсии природного газа. К. Томишиг [5] предлагает использовать для данного процесса реакторы с псевдоожиженным слоем катализатора, в которых метан частично или полностью окисляется кислородом, а тепло, выделяющееся в ходе реакции, используется при проведении углекислотной конверсии метана. Решением проблемы подвода тепла может стать процесс, совмещающий углекислотную конверсию метана с энергетическим циклом.

ЗД-4-36

Цикл Аллама - энергетический цикл, в котором используется рабочее тело со сверхкритическими параметрами в цикле Брайтона. Цикл Аллама (Allam Cycle) основан на сжигании горючего в чистом кислороде. Сверхкритические циклы на диоксиде углерода (скCO_2) в настоящее время изучаются в качестве замены паровых или газотурбинных энергетических циклов.

Чистая углекислота, получаемая в качестве продукта сжигания метана в кислороде, не содержит каталитических ядов, имеет высокую температуру и является идеальным теплоносителем и реагентом для процесса углекислотной конверсии. Высокий термодинамический КПД цикла полностью обеспечивает энергетические потребности производства.

В качестве катализатора авторами предложен разработанный в РХТУ им. Д.И. Менделеева формованный оксидный катализатор со структурой перовскита [6]. Катализатор стоек в условиях высоких температур и в присутствии каталитических ядов, имеет высокую прочность, способен выдерживать многократную регенерацию.

Базовая конфигурация энергетического блока на сверхкритическом диоксиде углерода подробно описана в работе Nathan T. и др. [7]. На основании результатов расчетного исследования проведенного авторами статьи, нами в программном пакете Aspen HYSYS, смоделирована установка углекислотной конверсии метана производительностью 100000 нм^3/ч. по синтез-газу. Основные параметры процесса: температура 950-1000 ^{o}C, давление 10 бар. Термодинамические и технологические расчеты показали возможность объединения реактора с псевдоожиженным слоем и блоком непрерывной регенерации катализатора с циклом Аллама (электрической мощностью 50 МВТ). Результаты расчетов показывают возможность использования тепла цикла Аллама для проведения процесса углекислотной конверсии метана, в том числе в присутствии водяного пара.

Преимуществом объединения энергетического и химического блоков в комбинированную установку является повышение КПД энергетического цикла за счет использования вторичных энергоресурсов для обогрева реактора и нагрева технологических потоков.

Литература:

[1] Sokolov S., Kondratenko E.V., Pohl M.M., ect.// Appl. Catal. B: Environmental. 2012. V. 113-114. P. 19-30.
[2] Maestri M., Vlachos D. G., ect. // AlChE J. 2009. V. 55. N 4. P. 993-1008.
[3] Naidja A., Krishna C. R., ect.// Prog. Energy Combust. Sci. 2003. V. 29. P. 155-191.
[4] Aramouni N. A. K., Touma J. G., ect.// Renew. Sustain. Energy Rev. 2018. V. 82. P. 2570-2585.
[5] Tomishige K., Nurunnabi M., ect.// Appl. Catal. A. 2004. V. 85. P. 1103.
[6] Синицин С.А., Петров А.Ю., и др.//Технологии нефти и газа. 2018.№ 4 (117). С. 26-32.
[7] Nathan T. Weilanda, Charles W. Whitea// Fuel. 2018. V. 212. P. 613-625.

ЗД-4-37

Цеолиты с сокристаллизованной гибридной структурой в реакции синтеза олефинов из диметилового эфира

Старожицкая А.В.[1], Магомедова М.В.[1], Галанова Е.Г.[1], Давыдов И.А.[1], Цаплин Д.Е.[1,2]
1 – Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия
2 – Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
av-star@ips.ac.ru

Исследование реакции получения олефинов из метанола и диметилового эфира (ДМЭ) является актуальным не только с точки зрения развития перспективного направления конверсии природного газа, попутного нефтяного газа и угля, но и с точки зрения переработки CO_2 ввиду мирового тренда перехода нефтехимической отрасли к углеродной нейтральности.

Конверсия оксигенатов в углеводороды протекает на микропористых катализаторах на основе цеолитов типа MFI или силико-алюмофосфатов типа CHA. Такие катализаторы характеризуются низким коэффициентом диффузии молекул внутри микропор, что приводит к снижению активности катализатора, снижению селективности образования целевых продуктов и быстрой дезактивации. Гибридные структуры, полученные в условиях одновременной сокристаллизации, содержат дополнительные мезопоры в виде полостей, находящихся на пересечениях каналов и межчастичных групп цеолитов. Поэтому их использование может стать одним из способов улучшения условий массопереноса в реакции конверсии оксигенатов в низшие олефины.

В данной работе проведено исследование влияния текстурных и кислотных свойств катализаторов на основе гибридных цеолитов микро-мезопористой структуры MFI-MEL/Al_2O_3, MFI-MTW/Al_2O_3 и MFI-MCM-41/Al_2O_3 на активность и селективность образования низших олефинов [1]. Полученные результаты сопоставлены с достигаемыми показателями для стандартного гидротермально обработанного катализатора MFI/Al_2O_3.

Показано, что в ряду MFI/Al_2O_3 > MFI-MEL/Al_2O_3 > MFI-MTW/Al_2O_3 активность катализаторов коррелирует с общей кислотностью образцов. Вместе с тем, образец на основе цеолита MFI-MCM-41, полученного перекристаллизацией, характеризуется наибольшей общей кислотностью, при этом значительный вклад вносят кислотные центры средней силы ($T_{десорб\ NH3}$ = 290°C). Согласно анализу литературных данных, эти центры относятся к структуре MCM-41 и отождествляются с центрами Льюиса. Таким образом, несмотря на высокую кислотность для образца MFI-MCM-41/Al_2O_3 наблюдается снижение конверсии ДМЭ и снижение выхода низших олефинов. Установлено, что центры средней силы MCM-41 не участвуют в реакции синтеза углеводородов из оксигенатов, но катализируют реакцию дегидратации метанола с образованием ДМЭ.

Применение гибридных сокристаллизованных цеолитов не приводит к изменению основных маршрутов протекания реакции, при этом структурные особенности цеолитов влияют на относительную скорость протекания конкурирующих реакций [2]. Так, например, увеличение количества микропор в катализаторе приводит к дополнительной стабилизации ароматических интермедиатов углеводородного бассейна, поэтому на катализаторе MFI-MEL/Al_2O_3 наблюдается увеличение селективности образования этилена.

Показано, что топология гибридного сокристаллизованного цеолита не влияет на изомеризующую активность, но оказывает влияние на скорость протекания реакций переноса водорода. Дополнительные мезопоры, присутствующие в гибридной структуре создают необходимое пространство для координации реагентов – низшими и высшими олефинами. Поэтому увеличение объема мезопор приводит к росту выхода легких алканов и ароматических соединений. Наибольшую активность в реакциях переноса водорода показал катализатор MFI-MCM-41/Al_2O_3.

Благодарности: Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

Литература:

[1] Magomedova, M. V.; Starozhitskaya, A. V.; Davidov, I.A.; Tsaplin, D.E.; Maximov, A.L. // Catalysts. 2023. V. 13. P. 570.
[2] Magomedova, M.; Starozhitskaya, A.; Davidov, I.; Maximov, A.; Kravtsov, M. // Catalysts. 2021. V. 11. P. 1459

ЗД-4-38

Синтез одномерных нанокристаллов TiO_2 для применения в газовом фотокатализе

Тарасов А.М.[1], Дубков С.В.[1], Сорокина Л.И.[1], Кружалина М.Д.[1], Козлов Д.В.[2], Трегубов А.В.[2], Громов Д.Г.[1]

1 – Национальный исследовательский университет «МИЭТ», Зеленоград, Россия

2 – Ульяновский государственный университет, Ульяновск, Россия

Bloggger4@gmail.com

Получение ряда органических соединений путём фотокаталитической конверсии CO_2 является одним из перспективных путей решения как экологических проблем, так и вопросов создания автономных источников питания на основе топливных элементов. В результате фотокаталитических реакций возможно восстановления CO_2 до метана, метанола, муравьиной кислоты и других соединений.

Сам процесс фотокаталитического восстановление CO_2 может проходить как на ряде полупроводниковых материалах, так и на металлах. Одним из перспективных является полупроводниковый TiO_2, обладающий высокой фотостабильностью, высокой каталитической активностью в УФ-диапазоне, низкой стоимостью и минимальным воздействием на окружающую среду. TiO_2 может находиться в четырёх различных кристаллических фазах: анатаз (тетрагональная), рутил (тетрагональная), брукит (орторомбическая) и TiO_2-B (моноклинная). Переход между фазами осуществляется при термической обработке. Наибольший эффект увеличения удельной площади поверхности наблюдается на одномерных нанообъектах. Нанонити обладают высоким аспектным отношением, которое положительно влияет на поглощение падающего излучения. Высокая кристалличность нанонитей уменьшает вероятность рекомбинации носителей зарядов, а геометрия нанонитей способствует бездиффузионному переносу носителей заряда по наиболее длинному направлению нанонити.

В данной работе показан процесс формирования нанонитей TiO_2 гидротермальным методом синтеза для применения в фотокатализе. Установлено влияние температурной постобработки на фазовый состав и оптические свойства нанонитей TiO_2. Показана методика формирования образцов для фотокаталитического восстановления CO_2 до метанола и других органических соединений и фотокаталитическая активность образцов в зависимости от фазового состава нанонитей TiO_2.

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-19-00654, https://rscf.ru/project/22-19-00654/

ЗД-4-39

Фотокаталитическое генерирование водорода из карбоновых кислот на Ta-содержащих композитах в условиях видимого света

Татаринова Т.В.[1], Скворцова Л.Н.[2], Болгару К.А.[1]
1 – Томский научный центр СО РАН, Томск, Россия
2 – Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия
tanya.tatarinova.00@inbox.ru

Одним из многообещающих подходов к решению экологических проблем, связанных с использованием ископаемого топлива, является разработка технологий производства водорода из водно-органических систем в присутствии полупроводниковых фотокатализаторов под воздействием солнечной энергии. Для эффективного использования солнечной энергии в процессах получения водорода используются композиционные материалы, состоящие из несколько полупроводников. Включение в композит полупроводника с меньшей шириной запрещенной зоны расширяет диапазон поглощения фотокатализатора в видимую область.

Установлена высокая фотокаталитическая активность железосодержащих композитов на основе нитрида кремния и сиалона, полученных из ферросплавов режиме горения в атмосфере азота, в процессах получения водорода [1]. Эффективность фотокатализаторов обусловлена присутствием в керамической матрице широкозонных полупроводников (β-Si_3N_4, β-$Si_3Al_3O_3N_5$) и фазы металлического железа (α-Fe), при частичном растворении которого в присутствии H_2O_2 создает условия для процесса фото-Фентона.

Для смещения фотокаталитической активности композитов на основе нитрида кремния в область видимого света была проведена модификация керамической матрицы с добавлением полупроводникового соединения тантала (TaON). В ходе оценки эффективности катализаторов в процессе генерирования водорода из карбоновых кислот ($H_2C_2O_4$, HCOOH) под воздействием УФ- и видимого света наибольшая фотоактивность установлена у образца, полученного путем азотирования смеси ферросиликоалюминия (ФСА) с добавлением 10 %-мас. металлического тантала. Вероятно, это обусловлено его лучшими морфологическими и оптическими свойствами [2].

Для оценки роли железа и полупроводников керамической матрицы в фотокаталитическом процессе генерирования H_2 исследован композит, полученный азотированием смеси элементных порошков (Si и Al), с добавкой Ta в количестве 10%-мас. Отсутствие железа в композитах исключает роль процесса фото-Фентона.

Изучены процессы фотокаталитического получения водорода из водных растворов карбоновых кислот (HCOOH, $H_2C_2O_4$) при облучении видимым светом Ta-содержащих композитов, полученных из смеси ФСА с добавкой Ta – 10 мас.% и из смеси порошков

кремния и алюминия с такой же добавкой Ta, в отсутствие и с добавкой пероксида водорода в зависимости от концентрации субстрата и pH суспензии.

Установлено, что зависимость скорости фотокаталитического получения водорода от концентрации HCOOH и $H_2C_2O_4$ без пероксида водорода подчиняется механизму Ленгмюра–Хиншельвуда. Добавка H_2O_2 снижает скорость выделения H_2 из HCOOH на Ta-содержащих композитах вследствие конкурентного влияния за электроны зоны проводимости полупроводника TaON, но повышает скорость выделения H_2 из $H_2C_2O_4$ вследствие образования фотоактивного ферриоксалатного комплекса, генерирующего OH-радикалы для окислительной деструкции $H_2C_2O_4$.

Литература:

[1] I.A. Artukh, K.A. Bolgaru, K. A. Dychko // J. ChemistrySelect. 2021. № 6. P. 10025–10032.
[2] Скворцова Л.Н., Болгару К.А., Казанцева К.И., Тихонова И.А., Регер А.А., Дычко К.А // Известия вузов. Физика. 2022. Т.65. С. 145–154.

ЗД-4-40

Влияние природы металла-модификатора на селективность допированного церием мезопористого силикагеля в реакции гидрирования смеси гексин-1/гексен-1

Токранов А.А., Требунских К.А., Токранова Е.О., Шафигулин Р.В., Буланова А.В.
Samara University, Samara, Russia
fileona@mail.ru

Ацетиленовые углеводороды являются каталитическими ядами, снижают качество нефти, поэтому важно, чтобы содержание алкиновых примесей было снижено до минимально допустимого значения. Для селективного гидрирования ацетиленовых углеводородов используют различные материалы, модифицированные такими металлами как никель, медь, платина, палладий, золото, серебро [1-3].

Целью работы являлось изучение влияния никеля и серебра на селективность допированного церием мезопористого силикагеля в реакции гидрирования смеси гексин-1/гексен-1.

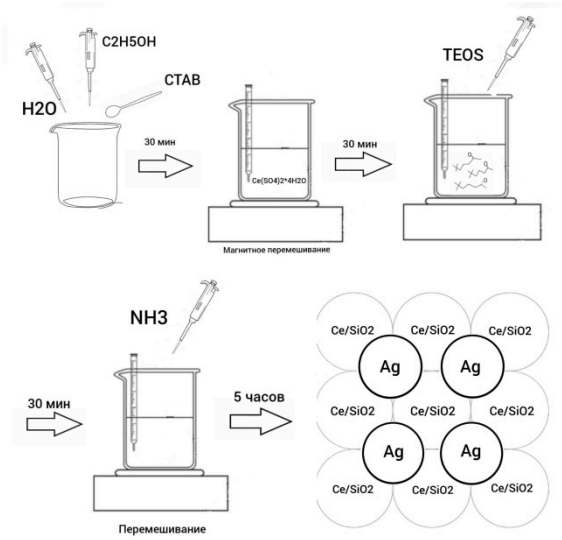


Рис.1. Схема синтеза Ce-Ag/MC.

Катализаторы на основе мезопористого силикагеля, допированного церием, модифицированного никелем, серебром (Ce-Ni/MC, Ce-Ag/MC) синтезированы темплатным методом с использованием тетраэтоксисилана (ТЭОС) (abcr GmbH, Germany) в качестве прекурсора кремния, и бромида цетилтриметиламмония (ЦТАБ) (abcr GmbH, Germany) в качестве темплата. Схема синтеза представлена на рис.1. При допировании мезопористого силикагеля церием на стадии перемешивания ЦТАБ и ТЭОС производили добавление церия нитрата шестиводного (99.9%, Sigma-Aldrich) . Прекурсором серебра для получения Ce-Ag/MC служил $AgNO_3$ (abcr GmbH, Germany), для получения Ce-Ni/MC – $NiCl_2 \cdot 6H_2O$.

Изучение кинетики реакции гидрирования на полученных катализаторах проводили на оригинальной установке, позволяющей в on-line режиме осуществлять анализ реакционной смеси. Изучение селективности полученных катализаторов в реакции гидрирования смеси 1-гексин/гексен-1 с 30%-ным содержанием алкина проводили в течение 10, 15 и 20 минут в интервале температур 130 - 150 °C.

При сравнении результатов гидрирования, полученных на обоих катализаторах видно, что оптимальной температурой реакции с максимальной конверсией и высокой селективностью является 160 °C (рис.2). Показано, что катализатор Ce-Ni/MC обладает большей эффективностью в реакции гидрирования гексина-1, чем Ce-Ag/MC. С увеличением температуры реакции, селективность по гексену-1 падает на катализаторе Ce-Ni/MC.

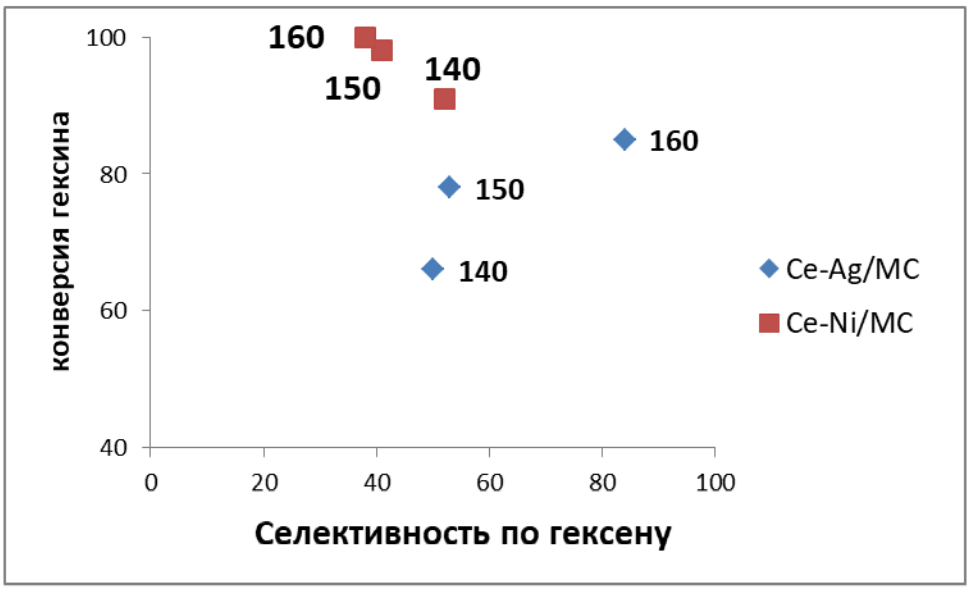


Рис. 2. Значение селективности по гексену-1 и конверсии гексина-1 при различных температурах на Ce-Ni/MC и Ce-Ag/MC (3 атм, 15 минут от начала реакции).

На катализаторе Ce-Ag/MC при 160 °C конверсия гексина-1 достигает 85%; с увеличением температуры селективность по гексену-1 возрастает и достигает 84%.

Катализаторы, содержащие серебро показывают высокую селективность в гидрировании тройных связей [4-6]. Серебро имеет низкое сродство к водороду из-за заполненной d-зоны, в отличие от металлов, таких как никель, палладий и платина. Таким образом, слабое взаимодействие водорода с наночастицами металла, обеспечивает минимальную диссоциативную хемосорбцию, что препятствует образованию большого количества алканов из-за ограниченного насыщения поверхности водородом [7].

Литература:

[1] Matar S., Hatch L.F. // Chemistry of Petrochemical Processes. Chapter nine: C4 Olefins and Diolefinsbased Chemicals. 2nd Edition. 2001. Elsevier Inc.P. 238–261

[2] Zhang F., Huang X. // Preprints – American ChemicalSociety, Division of Petroleum Chemistry. 2008. V. 53(1). P. 129.

[3] Tokranova E. O. et al. Mesoporous silica gel doped with dysprosium and modified with copper: A selective catalyst for the hydrogenation of 1-hexyne/1-hexene mixture //International Journal of Chemical Kinetics. – 2022. – Т. 54. – №. 11. – С. 647-658.

[4] Chanerika, R., Shozi, M. L., Prato, M., & Friedrich, H. B. (2022). The effect of organic modifiers on Ag/Al2O3 catalysts for the sequential hydrogenation of 1-octyne vs 1-octene. Molecular Catalysis, 525, 112344.

[5] Khan, N. A.; Shaikhutdinov, S.; Freund, H. J. Acetylene and Ethylene Hydrogenation on Alumina Supported Pd-Ag Model Catalysts. Catal. Lett. 2006, 108, 159– 164, DOI: 10.1007/s10562-006-0041-y

[6] Tokranov A.A., Tokranova E.O., Shagifulin R.V. etc. Selective hydrogenation of 1-hexyne/1-hexene mixture on mesoporous silica gel doped with dysprosium, lanthanum, and modified with silver // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis 2023. — Vol. 136. Issue 1. № 1. — P. 217-231

[7] Choi, Y., Kim, H. I., Moon, G. H., Jo, S., & Choi, W. (2016). Boosting up the low catalytic activity of silver for H2 production on Ag/TiO2 photocatalyst: thiocyanate as a selective modifier. Acs Catalysis, 6(2), 821-828.

ЗД-4-41

Исследование композитных фотокатализаторов на основе ПММА

Шилова Е.В., Фукина Д.Г., Румянцева В.О., Сулейманов Е.В.
ННГУ им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
dianafuk@yandex.ru

В настоящее время активно развивается направление, фотокаталитической очистки воды и воздуха, как в бытовых, так и в промышленных целях. Процесс заключается в способности полупроводников генерировать электронно-дырочные пары под действием света с энергией равной запрещенной зоне материала, которые участвуют в процессе окисления. Более перспективными кажутся те фотокаталитические системы, которые могут работать под действием солнечного света или бытового освещения. Преимущественно все эксперименты проводятся с катализаторами, которые представляют собой наноразмерные порошки с большой удельной поверхностью. Такие порошки тяжело отделять от реакционной среды, поэтому актуальным является нанесение катализатора на подложку с сохранением его свойств.

В данной работе были получены и изучены композитные фотокатализаторы на основе полиметилметакрилата (ПММА) и фотокатализаторов WO_3, $RbTe_{1.5}W_{0.5}O_6$, работающих в видимом свете и изученных ранее [1, 2]. ПММА в качестве носителя был выбран, так как он является дешевым и широко распространенным полимером. Порошки фотокатализаторов были добавлены в реакцию радикальной полимеризации мономера, после чего образцы были высушены в атмосфере аргона. Это приводило к образованию полимерной губки, содержащей на поверхности и в объеме частицы порошка. Для экспериментов губки были нарезаны на кубики со стороной 1 см. Соотношение фотокатализатора и мономера бралось в таком соотношении, чтобы получить концентрацию порошка 1% в полимере, для сохранения физико-механических свойств полимера (рис. 1).

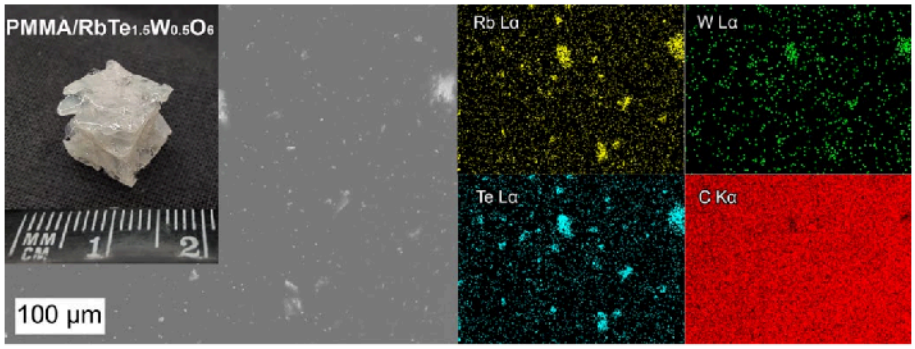


Рис. 1. Фото, СЭМ изображение поверхности и карты распределения элементов по ней для губчатого фотокатализатора ПММА/$RbTe_{1.5}W_{0.5}O_6$.

Исследование фотокаталитической активности в видимом диапазоне света (лампа 30W LED, 420-600 нм) проводилось на примере разложения метиленового синего (МС) в течение 6 часов. Перед экспериментом между фотокатализатором и раствором МС достигалось адсорбционно-десорбционное равновесие. Из рисунка 2 видно, что

конверсия фотокатализатора ПММА/$RbTe_{1.5}W_{0.5}O_6$ снизилась в 2 раза, а для ПММА/WO_3 не изменилась, относительно исходных порошков. Стоит учесть, что в случае порошков используется навеска 100 мг, а в полимере концентрация порошка составляет 1%.

Диэлектрическая среда вокруг частиц фотоктализатора в композите может приводить к повышению рекомбинации электронно-дырочных пар и понижать степень конверсии МС. Для выявления этого процесса, в реакционную среду с полимерными губками был добавлен раствор 2Na-ЭДТА, который является поглотителем дырок. Оказалось, что при его добавлении конверсия за 6 часов резко возрастает до 80%. Таким образом, молекулы ЭДТА быстро извлекают дырки из системы, поэтому больше электронов участвует в процессе образования суперкислородных радикалов. Снизить электронно-дырочную рекомбинацию можно также за счет создания гетероперехода. Поэтому на основе смеси фотокатализаторов WO_3 и $RbTe_{1.5}W_{0.5}O_6$ были приготовлены гетероструктурные фотокатализаторы, где смесь 50%/50% показала рост конверсии МС. С использованием данной смеси был приготовлен композитный фотокатализатор, однако, заметного роста конверсии МС для него не было обнаружено.

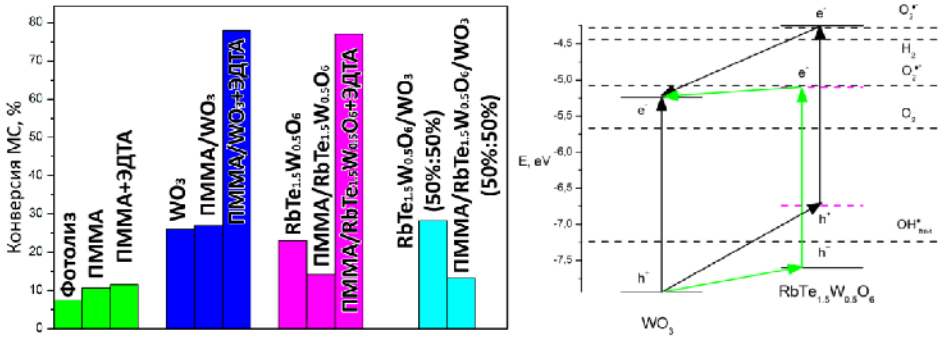


Рис. 2. Степень конверсии МС под видимым светом за 6 часов и схематичная электронная диаграмма возможных межзонных электронно-дырочных переходов в системе $RbTe_{1.5}W_{0.5}O_6/WO_3$.

Такая разница в поведении фотокатализаторов на основе WO_3 и $RbTe_{1.5}W_{0.5}O_6$ может быть связана с основными реакционными частицами. В случае $RbTe_{1.5}W_{0.5}O_6$ это суперкислородные радикалы, а для WO_3 – это гидроксильные радикалы. При образовании гетерограницы, по-видимому, основными радикалами остаются суперкислородные.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и образования Российской Федерации (госзадание FSWR-2023-0024) с использованием оборудования ЦКП «Новые материалы и ресурсосберегающие технологии».

Литература:

[1] Fukina D. G., Koryagin A. V., Koroleva A. V., Zhizhin E. V., Suleimanov E. V., Kirillova N. I. // J. Solid State Chem. 2021. T. 300.

[2] Fukina D. G., Koryagin A. V., Volkova N. S., Suleimanov E. V., Kuzmichev V. V., Mitin A. V. // Solid State Sci. 2022. T. 126.

ЗД-4-42

Катализатор СТК, не содержащий оксид железа

Шаркина В.И., Серегина Л.К., Макрушин Н.А.
ООО «НИАП КАТАЛИЗАТОР» Новомосковск, Россия
vesat@yandex.ru

В настоящее время в промышленности широко эксплуатируется железохромовый катализатор высокотемпературной конверсии CO (СТК). Несмотря на успешную работу постоянно проводится работа по его усовершенствованию в плане введения промотирующих добавок, снижению или исключению содержания железа и токсичного Cr^{+6}.

Целью работы является получение катализатора высокотемпературной конверсии CO, не содержащего соединений железа. Для этого образцы катализатора готовили с использованием соединений меди, цинка, алюминия, хрома по аммиачной технологии. Был приготовлен ряд образцов с определенным химическим составом при различных условиях синтеза и термообработки. Путем детального изучения формирования образцов с различным химическим составом и условиями приготовления, получена система, которая по фазовому составу, нами обоснована как оптимальная. Катализатор при этом, содержит 10 мас. % оксида хрома, 5мас. % оксида меди, остальное - оксиды цинка и алюминия.

При изучении фазового состава высушенного образца на рентгенограмме присутствуют дифракционные линии фаз гидроксоалюмината цинка (ГАЦа), гидроксокарбоната цинка (ГКЦ) низкой интенсивности, и фазы сложного соединения, содержащего аммиакаты меди и хрома, которые идентифицировать не удалось. При терморазложении полнота удаления газообразных соединений по данным ДТА наблюдается при 342-400 ^oC, что послужило основанием прокаливать приготовленные образцы в изотермическом режиме до 400^oC. Фазовый состав прокаленных образцов довольно сложный; на рентгенограммах образцов, прокаленных при различных температурах, выявлен только оксид цинка, а соединения алюминия, меди и хрома отсутствуют.

Для более детального анализа образцы прокаливали при заведомо высокой температуре - 700^oC. В этом случае помимо оксида цинка выявлены фазы оксида меди и цинкалюминиевой шпинели частично замещенной хромом.

Образец, приготовленный при оптимальных условиях был испытан в течении 48 часов при условии: состав газа - CO 13,0 % об., CO_2 - 8,0 % об., остальное – азотоводородная смесь (АВС); объемная скорость 10000 $час^{-1}$, соотношение пар/газ-0,43, температура 330^oC. Полученные данные по испытаниям образца представлены в таблице, из которой видно, что в процессе испытания зарубежный аналог снизил активность на большую величину, чем приготовленный образец.

Таблица

Активность образцов СТК

Катализатор	Время, час	Степень превращения СО	Константа скорости, K_p	Потеря, активности, %
Зарубежный аналог	10	0,33	1,28	
	28	0,28	1,05	
	39	0,25	0,86	
	48	0,22	0,76	33,3
Приготовленный образец	15	0,48	2,37	
	35	0,45	1,95	
	48	0,39	1,89	18,7

Таким образом, разработан катализатор СТК, не содержащий оксид железа, обладающий высокими активностью и стабильностью, что обусловлено особенностью технологии и фазовым составом Zn-Al- Cr -Cu системы, при получении которой на стадии синтеза при определенных условиях происходит одновременное взаимодействие исходных соединений с хромовой кислотой с образованием сложных взаимозамещенных соединений, которые после термообработки до 400 ^oC образуют высоко дисперсные сложные соединения шпинельной структуры.

Полученные положительные результаты позволили перейти на приготовление укрупненной партии образца катализатора с использованием промышленного оборудования. По данным РФА прокаленный образец по фазовому составу соответствовал лабораторному образцу, прокаленная шихта таблетировалась без проблем с получением таблеток с насыпным весом и прочностью соответствующим ТУ.

Таким образом, многочисленные результаты исследований лабораторных образцов и укрупненной партии СТК показали возможность приготовления катализатора среднетемпературной конверсии СО не содержащего оксида железа, что является перспективным направлением в области создания отечественного катализатора для процесса высокотемпературной конверсии монооксида углерода.

ЗД-4-43

Перспективный катализатор углекислотной конверсии метана

Шуляка С.Е., Синицин С.А.
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
shuliaka.s.a@muctr.ru

Важной задачей нефтегазовой отрасли Российской Федерации является разработка способов малотоннажной промышленной переработки в ценные нефтехимические продукты нетрадиционных источников газового сырья: попутного нефтяного газа, газа малодебитных месторождений, низконапорного газа и т.д. Перспективным способом решения этой проблемы является конверсия углеводородных газов в синтез-газ.

Углекислотная конверсия метана обладает большими возможностями для внесения вклада в текущие усилия, направленные на устойчивое энергетическое будущее. Интерес к этому процессу вызван возможностью снижения выброса парниковых газов (метана и диоксида углерода) и, как следствие, получение экологически чистых продуктов газохимии. Углекислотная конверсия протекает с большими затратами энергии даже по сравнению с паровой конверсией. При этом получается синтез-газ с максимальным отношением $[H_2]/[CO]$ =1, самым низким среди всех процессов конверсии метана в синтез-газ. Эндотермическая реакция требует высоких рабочих температур для достижения приемлемой конверсии, как правило, от 650 ^oC до 1200 ^oC [1].

Активные фазы катализаторов углекислотного риформинга метана можно разделить на две различные группы металлов: благородные металлы (Rh, Ru, Pd, Pt и др.(т.п.)) и переходные металлы (Ni, Fe, Co и т.д.). Высокие рабочие температуры, а также связанная с ними дезактивация катализатора являются препятствием для промышленного внедрения технологии углекислотной конверсии метана. Благородные металлы обладают большей активностью в процессе и устойчивостью к образованию кокса, однако очевидный недостаток использования таких металлов связан с их высокой стоимостью. Для каталитических систем на основе переходных металлов существует проблема закоксовывания. В связи с этим в настоящее время для развития процесса углекислотного риформинга основной задачей является разработка стабильных катализаторов. В связи с этим, сложные оксиды со структурой перовскита в настоящее время привлекают внимание исследователей [2].

Увеличение жизненного цикла катализатора может быть достигнута за счет перехода к перспективным решениям, представляющим собой совокупность равновесных твердых растворов оксидов переходных металлов, включая железо, кобальт, марганец и ряд других. Каталитические композиции, полученные авторами, со структурой перовскита успешно испытаны в различных процессах гетерогенного катализа. Проведённое сравнение методов получения исходного порошка катализатора

для пластического формования показало преимущество метода термолиза по разработанной авторами методике. Данная методика является модификацией метода Печини, при этом происходят термически индуцированные окислительно-восстановительные реакции между горючим и окислителем. Свойства и каталитическая активность перовскитных катализаторов варьируются в зависимости от используемого метода синтеза и присутствия промоторов, таких как ZrO_2, CeO_2, K_2O и MgO. Для экструзионного формования паст следует использовать пасты, полученные по авторской методике, при содержании бемита в формовочной пасте на уровне 10 % масс. [3].

Активность образцов формованных катализаторов исследовали на лабораторной установке, позволяющей имитировать реальные условия процесса. Степень конверсии определяли на газовом хроматографе с детектором по теплоте сгорания. В рамках серии экспериментов показано, что для большинства испытанных формованных катализаторов характерна длительная эксплуатация без потери активности в условиях имитирующих составы потоков и технологические параметры реального процесса.

В процессе эксплуатации образцов катализатора на лабораторной установке углекислотной конверсии метана исследовали изменения состава и морфологии частиц катализатора, которые оставались стабильными в течение длительного времени. Это следствие искусственно расширенной в процессе синтеза области гомогенности компонентов сформированного твердого раствора. Кроме того, экспериментально показана устойчивость разработанных композиций к известным каталитическим ядам, тепловому удару и закоксовыванию. Перовскитные катализаторы наряду со структурной стабильностью обладают высокой кислородной подвижностью, что играет важную роль в снижении коксообразования на катализаторах. В ходе каталитического процесса исходные смешанные структуры разрушаются, но катализаторы можно регенерировать прокаливанием.

Таким образом, можно резюмировать, что перовскитные катализаторы на основе оксидов переходных металлов являются эффективными при получении синтез-газа по реакции углекислотной конверсии метана. В целом, исследования показывают, что катализаторы на основе перовскита потенциально могут сыграть значительную роль в сокращении выбросов углекислого газа.

Литература:

[1] Yeo T.Y., Ashok J., Kawi S.//Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2019. Vol.100. P.52-70.
[2] Zhao H., Zhang W., Song H., Zhao J., Yang J., ect.//Catalysis Today. 2022. Vol. 402. P. 189-201.
[3] Синицин С.А., Петров А.Ю., и др.//Химия и технология топлив и масел. 2019. №1 (611). С. 18-24.
[4] Синицин С.А., Шуляка С.Е. .//Химия и технология топлив и масел. 2022. №6 (634). С. 7-15.

ЗД-4-44

Каталитически активные композиты $Ti/TiO_2/MnO_2$ на пористых порошковых материалах из губчатого титана

Яковлева Н.М.[1], Степанова К.В.[1], Кокатев А.Н.[1], Лукиянчук И.В.[2], Курявый В.Г.[2], Дмитриев И.Н.[1]

1 – Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия

2 – Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

nmyakov@petrsu.ru

Согласно [1], анодированием пористых порошковых материалов из губчатого титана (ППМ ГТ) могут быть сформированы микронаноструктурированные титаноксидные покрытия, содержащие микроконусные образования анатаза (a-TiO_2). Ранее [2], активные в окислении CO композиции $Al/Al_2O_3/MnO_2$ были получены на основе анодированного Al (фольга), модифицированного частицами γ-MnO_2, одного из наиболее активных катализаторов окисления различных летучих органических соединений [3]. В данной работе впервые предпринята попытка разработать композиты $Ti/TiO_2/MnO_2$ на основе анодированных образцов ППМ ГТ. Анодирование проводилось в течение 1ч в водном электролите 1M H_2SO_4 + 0.15% HF при комнатной температуре и постоянной плотности тока j_m = 1300 мА/г. Методика подготовки образцов, анодирования, модификации и каталитических испытаний описана в работах [1,2,4]. Предварительно было установлено, что анодирование образцов ППМ ГТ при j_m = 1300 мА/г приводит к формированию титаноксидных покрытий с иерархической микронаноструктурой [5]. Модификация анодированных образцов ППМ ГТ осуществлялась с помощью пропитки и термического разложения $KMnO_4$ при T=220-230°C, позволяющего получить термостойкие наночастицы γ-MnO_2 с линейными размерами в диапазоне от 10 до 100 нм [2]. Увеличение количества γ-MnO_2 в оксидных матрицах достигалось цикличностью процесса, использовалось три цикла. В результате анодирования образцов ППМ ГТ на поверхности нанопористого (d_p = 30-70нм) оксидного слоя появляются неравномерно распределенные микроконусные "шишкоподобные" образования (рис.1 а), значительная часть которых (от 40 до 60 %) характеризуется диаметрами оснований от 1.5 до 3 мкм и высотой до 3.5 мкм. После 3-х циклов осаждения γ-MnO_2 (рис.1 б) на поверхности анодированных образцов (рис. 1б) также видны микроконусы (МКК) анатаза с диаметрами оснований от 1.8 до 6 мкм. Кроме того, в пространстве между МКК (рис. 1б) и на их поверхности (рис. 1в) присутствуют частицы размером от 60 до 300 нм.

Изучение элементного состава методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии показало, что состав МКК отвечает диоксиду титана (58.4±5.4 масс.% Ti, 39.3±5.2 O масс.% O). Присутствие небольшого содержания F (до 2.7масс.%) и S (до 1.5 масс. %) обусловлено составом электролита [1,4].

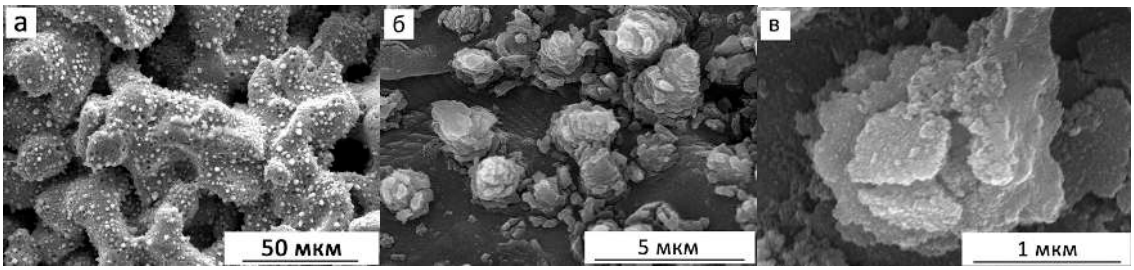


Рис. 1. СЭМ-изображения образцов ППМ ГТ : (а) - анодированного при j_m = 1300 мА/г; (б), в - анодированного и модифицированного γ-MnO_2 (три цикла)

В результате модификации оксидных покрытий с применением 3-х циклов термического разложения $KMnO_4$ на поверхности МКК наряду с Ti (35.2±4.2 масс.%) и O (52.4±3.5 масс.%), F (до 4.7 масс.%) обнаружено присутствие Mn (до 12.9 масс.%) и K (до 2.1масс.%).

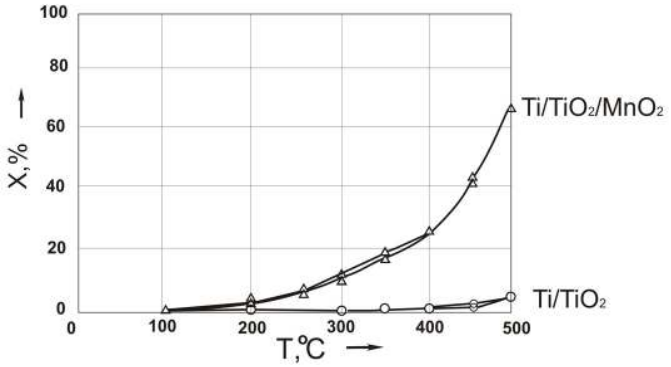


Рис. 2. Зависимость конверсии CO от температуры (ИРС: 5%CO + воздух, v=50 мл/мин)

Каталитические испытания композитов $Ti/TiO_2/MnO_2$ в реакции окисления CO в CO_2 (рис. 2) показали, что анодированные образцы ППМ ГТ неактивны в окислении CO. После нанесения γ-MnO_2 композиты проявляют каталитическую активность при температурах выше 300-350°C, при 500°C конверсия на образцах $Ti/TiO_2/MnO_2$ достигает 59-65%, что позволяет отнести разработанные композиты к высокотемпературным катализаторам глубокого окисления CO.

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН № FWFN (0205)-2022-0001 и частично при поддержке программы поддержки НИОКР студентов и аспирантов ПетрГУ, финансируемой Правительством Республики Карелия (соглашение КГРК-21/Н2-05 от 30.03.2022г.).

Литература:

[1] Яковлева Н.М. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2022. Т. 24 (4). С. 572–583.
[2] Кокатев А.Н. и др.// Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. № 5. С. 517–524.
[3] Chen C.-H. etc // J.Chin.Chem.Soc. 2012. Vol. 59. P. 1–9.
[4] Кокатев А.Н. и др.// Журнал технической физики. 2018. Т. 88. Вып. 9. С. 1377–1383.
[5] Яковлева Н.М. и др. // Пористые проницаемые материалы: технологии и изделия на их основе: материалы 7-го Международного симпозиума (Минск, 19-20 октября 2023 г.) / Нац. акад. наук Беларуси [и др.] Минск : Беларуская навука. 2023. С.262-271.

ЗД-4-45

Исследование влияния водорода на результаты крекинга гудрона в присутствии отработанного регенерированного катализатора гидроочистки

Докучаев И.С., Максимов Н.М., Голиков Г.О., Тыщенко В.А.
Самарский государственный технический университет, Самара, Россия
e2.71@mail.ru

Переработка нефтяных ресурсов играет важную роль в экономике большинства нефтедобывающих стран.

С ухудшением качества перерабатываемого углеводородного сырья и сокращением запасов углеводородных ресурсов усложняется технология получения целевых нефтяных продуктов и возрастает значимость углубляющих термодеструктивных процессов переработки тяжелых нефтяных остатков [1].

Актуальной задачей нефтеперерабатывающей промышленности является разработка технологий по облагораживанию и переработке тяжелой нефти и нефтяных остатков [2].

Рассматривается разработка процессов крекинга в присутствии дисперсного катализатора, позволяющего перерабатывать тяжелое нефтяное сырье с высокой конверсией в более легкие фракции.

В исследуемом процессе необходимо использование катализаторов, обладающих высокой активностью и селективностью в реакциях переноса водорода. Одним из наиболее перспективных видов соответствующего типа катализаторов являются молибденсодержащие образцы [3].

Проведено исследование превращения гудрона (ρ = 0,996 кг/м^3, υ_{100}=1035 мм^2/с). В качестве катализатора процесса был использован регенерированный отработанный алюмокобальтмолибденовый катализатор гидроочистки (24,95 % масс. MoO_3 и 4,21 % масс. CoO).

Эксперименты проведены в условиях автоклава при температуре 460 °С в режиме термического крекинга и с добавлением образца катализатора в количестве 0,1 % масс. при давлении 0,1 и 1,5 МПа. Сравнительный материальный баланс серии экспериментов представлен в таблице 1.

При конверсии гудрона без водорода наблюдается повышение выхода светлых фракций на 1,2 % масс. при добавлении катализатора, относительно термического процесса за счет увеличения выхода бензиновых и дизельных фракций.

Введение водорода в систему положительно сказывается на результатах аналогичных процессов, что подтверждается значительным снижением выхода кокса (на 7,3 % масс. в системе без катализатора и на 5,4 % масс. в системе с катализатором). Также повышается выход светлых фракций на 2,5 % масс. и 2,9 % масс. относительно термического крекинга.

Таблица 1

Сравнительный материальный баланс серии экспериментов

Статья баланса	Выход, % масс.			
	Без водорода		С водородом	
	ТК	КАТ	ТК	КАТ
Приход:				
Сырье	100,0	100,0	100,0	100,0
Расход:				
Газ	0,9	1,0	1,2	1,2
фр. нк-180 °С	12,4	13,1	13,3	14,6
фр. 180-350 °С	20,8	21,4	22,5	21,6
фр. 350-кк	25,4	25,5	29,8	29,0
Кокс + потери	40,5	39,0	33,2	33,6
Итого:	100,0	100,0	100,0	100,0

Полученные в результате исследуемого процесса фр. нк-180 °С и фр. 180-350 °С требуют дальнейшей переработки в процессах гидроочистки на НПЗ с целью снижения содержания серы, а также вероятно, и вторичных процессах увеличивающих качество нефтяных фракций для получения компонентов товарных моторных топлив.

В результате, можно сделать вывод о возможности повышения выхода светлых фракций без потери в их качестве в процессе крекинга гудрона при добавлении регенерированного отработанного алюмокобальтмолибденового катализатора гидроочистки, а также необходимости введения водорода в систему для улучшения результатов конверсии тяжелого нефтяного сырья.

Литература:

[1] Yanfei Chen, Yukun Lu, Zekun Guan, Shoujie Liu, Chao Feng, Guangxun Sun, Jilei Liang, Yuan Pan, Chenguang Liu, Yunqi Liu // Fuel. 2022. V. 315.

[2] Abarasi Hart, Malcolm Greaves, Joseph Wood // Chemical Engineering Journal. 2015. V. 282. P. 213.

[3] Bin Liu, Kedi Zhao, Yongming Chai, Yanpeng Li, Di Liu, Yunqi Liu, Chenguang Liu // Fuel. 2019. V. 246. P.133.

ЗД-4-46

Исследование превращения гудрона в присутствии регенерированного отработанного катализатора гидроочистки

Докучаев И.С., Максимов Н.М., Волобуев А.В., Тыщенко В.А.
Самарский государственный технический университет, Самара, Россия
maximovnm@mail.ru

Всемирный спрос на нефтепродукты и истощение запасов легких нефтей создают потребность в развитии процессов для переработки тяжелого нефтяного сырья. Тяжелая нефть обладает высокой вязкостью, содержит серу и металлы в повышенных количествах. Актуальным способом переработки сырья такого качества является крекинг в присутствии суспендированных катализаторов [1].

В данной работе предложено использование бифункционального регенерированного отработанного алюмокобальтмолибденового катализатора гидроочистки в качестве катализатора термодеструктивного процесса переработки нефтяных остатков.

В качестве сырья процесса крекинга в присутствии катализатора был использован гудрон (ρ = 0,988 кг/м^3, υ_{100}=1001 мм^2/с). Катализатор содержал 24,95 % масс. MoO_3, и 4,21 % масс. CoO.

Проведена серия экспериментов по изучению влияния дисперсности образца регенерированного отработанного катализатора гидроочистки на результаты крекинга гудрона. Заметна повышенная активность крекинга в сторону образования бензиновых фракций при использовании образцов катализаторов с размером частиц 0,25–0,5 мм и 0,5–1,0 мм. Превращение гудрона в присутствии катализатора с размером частиц 1,0–2,0 мм характеризуется повышенным выходом дизельной фракции. Значения выхода кокса находятся на одном уровне для всех образцов катализаторов.

Наибольший выход светлых фракций (39,8 % масс.) достигался при использовании образца катализатора с размером частиц 0,5–1,0 мм (Рис. 1).

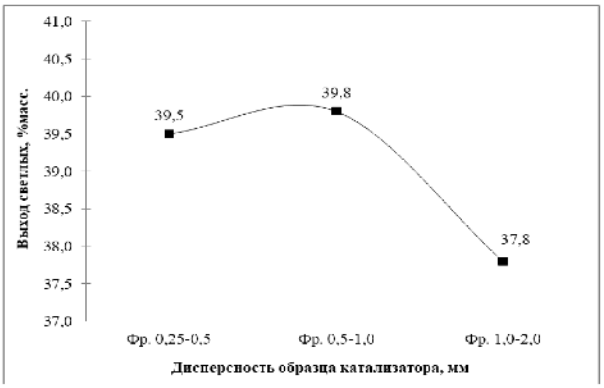


Рис. 1. Зависимость выхода светлых нефтепродуктов от фракционного состава катализатора

ЗД-4-46

Проведена серия экспериментов по исследованию влияния содержания катализатора (0,05, 0,1 и 0,2 % масс.) на результаты процесса с использованием фракции регенерированного катализатора гидроочистки с размером частиц 0,5–1,0 мм.

Наибольший выход бензиновой фракции при расходе катализатора 0,1 % масс. позволяет сделать вывод о сравнительно повышенной интенсивности крекинга исходного сырья при данных условиях процесса. Расход катализатора 0,05 % масс. является недостаточным, на что указывает меньший выход бензиновой и дизельной фракций. При повышенном расходе катализатора 0,2 %масс. наблюдается меньший выход бензиновой фракции и несколько больший дизельной, что объясняется интенсификацией реакции уплотнения.

Выход светлых фракций наибольший при использовании регенерированного катализатора гидроочистки в количестве 0,1 % масс. на сырье процесса, что на 0,4 и 0,5 %масс. превосходит аналогичный параметр при кратно большем и меньшем содержании катализатора соответственно (Рис.2).

Рис. 2. Зависимость выхода светлых нефтепродуктов от содержания катализатора

Также проведена сравнительная серия экспериментов крекинга в присутствии катализатора с термическим крекингом гудрона при температурах процесса 440–470 °С. Наибольший прирост светлых (3,8 %масс.) достигается при температуре процесса 440 °С, а наибольшие абсолютные значения соответствуют температурам процесса 450 °С (39,1 %масс.) и 460 °С (39,8 %масс.).

В заключение, процесс термического крекинга в присутствии регенерированного отработанного катализатора гидроочистки, учитывая его эффективность и большую сырьевую базу катализатора, делает этот процесс перспективным для переработки тяжелых нефтяных остатков.

Литература:

[1] Du, H., Li, M., Liu, D. et al. // Applied Petrochemical Research. 2015. V. 5. P. 89–98.

ЗД-4-47

Получение и исследование катализаторов на основе переходных металлов для производства бирюзового водорода

Шестакова В.С., Красников Д.В., Рагинов Н.И., Дмитриева В.А., Пал А.К., Гольдт А.Е., Насибулин А.Г.

Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

Vlada.Shestakova@skoltech.ru

Метод каталитического разложения метана является одним из перспективных способов получения бирюзового водорода — важнейшего энергоносителя будущего [1]. Несмотря на отсутствие прямых выбросов CO_2, низкая производительность и короткий срок жизни катализаторов не обеспечивают производства H_2 с высоким выходом, необходимого для промышленных целей [2].

Целью данного исследования является внедрение нового подхода — аэрозольного пиролиза — для синтеза катализаторов на основе переходных металлов и изучение их каталитической активности в реакции разложения метана.

В данной работе аэрозольный спрей-пиролиз используется для получения 10–30 wt. % Fe/Al_2O_3 катализаторов. Методы, рентгенофазового анализа, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии демонстрируют однородное распределение железа внутри аморфных сферических частиц размером 1 мкм. Катализаторы в реакторе с неподвижным слоем [3] при 700–800 °C показали конверсию метана до 8,6 % без предварительного восстановления H_2 (Рис.1). Исследование влияния прокаливания катализатора при температурах 400 °C и 900 °C выявило снижение скорости реакции в 1,5 раза. Методами просвечивающей микроскопии, комбинационного рассеяния и термогравиметрии было доказано образование многослойных углеродных (МУНТ) нанотрубок. Исследование каталитической активности при пиролизе метана при температурах 700°C и 800°C выявило компромисс между активностью и сроком службы катализатора. Более высокие температуры приводят к повышению каталитической активности, но ускоряют деактивацию катализатора, в то время как более низкие температуры обеспечивают меньшую активность, но продлевают срок службы катализатора.

Настоящее исследование также изучило влияние добавления кобальта в качестве промотора каталитической активности. Его добавка в 30% Fe/Al_2O_3 увеличивает выход H_2 и стабильность катализатора в 2 раза. Наибольший выход водорода был достигнут при использовании катализатора 30% Fe_2Co/Al_2O_3 при 800°C. Введение кобальта в качестве второго переходного металла в состав катализаторов увеличило активность, что привело к повышению выхода углерода и продлению срока службы катализатора, что объясняется ингибирующим воздействием кобальта на образование карбида железа.

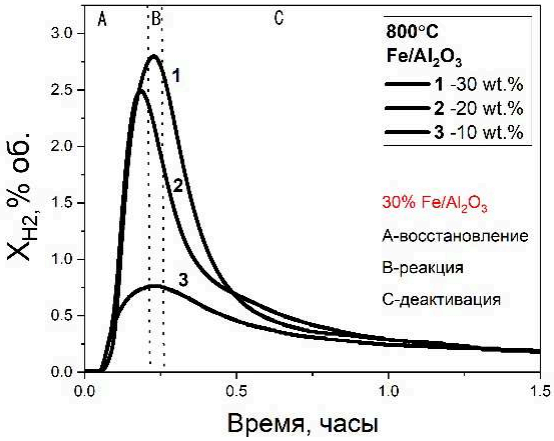


Рис. 1. Зависимость мольной доли водорода от времени в пиролизе метана.

Полученные результаты демонстрируют многообещающие перспективы использования метода аэрозольного пиролиза в каталитических системах на основе железа для получения бирюзового водорода. Это способствует ускорению масштабирования процесса, и приближает пиролиз метана к использованию в качестве промышленной альтернативы производства водорода.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 20–73–10256.

Литература:

[1] Hanley, E. S.; Deane, J.; Gallachóir, B. Ó. // Renewable and Sustainable Energy Reviews, Elsevier 2018, 82, 3027–3045.
[2] Timmerberg, S.; Kaltschmitt, M.; Finkbeiner, M. // Energy Conv.&Man. 2020, 7, 100043.
[3] Avdeeva L. B.; Kochubey D. I.; Shaikhutdinov S. K. // Appl. Catal. A 1999,177, 43 –51.

ЗД-4-48

Очистка газовых выбросов от кислых компонентов во фторсодержащих средах

Иванова М.С., Томский К.О.
Северо-Восточный федеральный университет имени М.К. Аммосова, Якутск, Россия
ims.06@mail.ru

Одной из наиболее актуальных проблем современной экологии нефтегазовых предприятий является постоянно возрастающее количество выбрасываемых кислых компонентов, в том числе диоксидов углерода и серы [1-2]. Образующиеся оксиды в результате полного сгорания углеводородного топлива могут улавливаться несколькими способами. Но наиболее интересным и эффективным способом является каталитический [3-6].

Целью данной работы является изучение процесса каталитической очистки от диоксидов углерода и серы во фторсодержащих средах, таких как суспензии фторида кальция (флюорит) с различными концентрациями, и определение оптимальных параметров проведения процесса очистки от диоксидов серы и углерода в рассматриваемых суспензиях.

Исследование каталитической очистки диоксидов серы и углерода в среде флюорита проводили при атмосферном давлении и температуре, равной 25^0C. Диоксиды пропускали через систему, состоящую из суспензии фторида кальция с различными концентрациями. Для определения влияния скорости подачи очищаемых газов на сорбцию суспензией фторида кальция диоксиды углерода и серы пропускали при скоростях подачи от $5\cdot10^{-7}$ до $2\cdot10^{-6}$ м^3/с. Для восстановления каталитической способности отработанной суспензии фторида кальция через систему пропускали кислород воздуха в течение одного часа. В результате проведенной регенерации каталитическая система полностью восстанавливала свои окислительные способности.

В работе показана принципиальная возможность проведения каталитической очистки газов в среде фторида кальция от кислых газов, SO_2 и CO_2. Определены оптимальные параметры очистки: скорость подачи газов в абсорбент и концентрации каталитических систем.

Литература:

[1] Gambhir, Ajay, Tavoni, Massimo. Direct Air Carbon Capture and Sequestration: How It Works and How It Could Contribute to Climate-Change Mitigation // *One Earth*. 2019. Т. 1, V. 4, P. 405 - 40920. DOI: 10.1016/j.oneear.2019.11.006.

[2] Wu Haibo, Chen Wei, Wu Jinhua, Zheng Zhimin, Duan Lunbo. Synergistic Removal of so $_x$ and NO $_x$ in CO_2 Compression and Purification in Oxy-Fuel Combustion Power Plant // *Energy and Fuels*. 2019. Т. 33, V. 12, P 12621 - 1262719. DOI:10.1021/acs.energyfuels.9b03284.

[3] К. Л. Антонов, В. А. Поддубный, Ю. И. Маркелов. Некоторые итоги мониторинга парниковых газов в арктическом регионе России // Арктика: экология и экономика. 2018. № 1(29).С. 56-67. DOI: 10.25283/2223-4594-2018-1-56-67.

[4] М. А. Эшмухамедов, Т. В. Понамарева, Е. Г. Раевская. Очистка газовых выбросов от диоксида серы с помощью активированного гранулированного сорбента // Химическая безопасность. Chemical safety science. 2020. Т. 4 (1). С. 170 - 182. DOI: 10.25514/CHS.2020.1.17012.

[5] Хайрулин С.Р., Исмагилов З.Р., Керженцев М.А., Сальников А.В., Логинов Л.И., Филиппов А.Г., Вильданов А.Ф., Мазгаров А.М. Углеродные материалы для очистки газов от сероводорода и перспективы их использования в базовых технологиях очистки попутных нефтяных газов // Химия в Интересах Устойчивого Развития. 2018. №6. С. 679-691. DOI: 10.15372/KhUR20180615.

[6] Bellamy Rob, Geden Oliver, Fridahl Mathias, Cox Emily, Palmer James. Editorial: Governing Carbon Dioxide Removal // *Frontiers in Climate. 2021* Т. 38. №816346. DOI:10.3389/fclim.2021.816346.

ЗД-4-49

Использование биокатализа в тонком органическом синтезе

Яроцкий С.В., Скляренко А.В.
Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия
yarser@yandex.ru

Современной тенденцией в области тонкого органического синтеза, в частности при получении субстанций лекарственных препаратов, является замена химических технологий на биокаталитические процессы трансформации органических веществ с использованием гетерогенных биокатализаторов на основе различных ферментов. Замена химических процессов на ферментативные, протекающие в мягких условиях без использования высокотоксичных реагентов, позволяет снизить экологические нагрузки на окружающую среду и упростить технологии. Высокая специфичность ферментов как биокатализаторов обеспечивает повышение качества целевых продуктов, что особенно важно при получении лекарственных препаратов.

Разработка биокаталитической технологии получения лекарственных соединений (или ключевых полупродуктов) включает следующие этапы:

− создание высокопродуктивного штамма, продуцирующего целевой фермент со свойствами, улучшенными методами генетической инженерии по сравнению с природным белком;

− получение методами иммобилизации гетерогенного технологического биокатализатора на основе целевого фермента, что обеспечивает повышение стабильности фермента, а также возможность его многократного применения и свободу реакционной смеси от белкового загрязнения;

− разработку и оптимизацию процесса биокаталитической трансформации субстратов в целевой продукт;

− разработку методов выделения целевого продукта, а также получения субстанции лекарственного препарата.

Внедрение в промышленность биокаталитических технологий началось в конце 1970-ых годов, и одними из первых были освоены процессы получения ключевых полупродуктов синтеза β-лактамных антибиотиков – 6-аминопеницилланової кислоты и 7-аминодезацетоксицефалоспорановой кислоты, а несколько позже – 7-аминоцефалоспорановой кислоты. В настоящее время все мировое производство этих полупродуктов основано на биокатализе. Кроме того, активно разрабатываются и промышленно реализуются процессы получения субстанций пенициллинов и цефалоспоринов путем биокаталитического ацилирования ключевых полупродуктов. При биокаталитическом получении β-лактамов используют биокатализаторы на основе таких ферментов как пенициллинацилаза, оксидаза D-аминокислот, а также ряда узкоспецифичных гидролаз – гидролазы эфиров α-аминокислот, глутарил-гидролазы,

цефалоспорин С-ацилазы. Биокатализаторы на основе рекомбинантных ферментов для процессов трансформации и синтеза β-лактамов, а также технологии биокаталитического синтеза цефалоспориновых антибиотиков разрабатываются, в том числе, в НИЦ «Курчатовский институт»

Еще одним примером успешного использования потенциала ферментов для получения фармацевтических препаратов являются липазы. Их широкая субстратная специфичность, высокая стереоселективность, хорошая стабильность и способность осуществлять трансформации, как в водной среде, так и в среде ряда органических растворителей сделали эти ферменты наиболее широко востребованными в современной промышленной технологии, в частности, при получении оптически активных органических соединений, обладающих биологической активностью. Так липаза фракции В из дрожжей *Candida antarctica* (CALB) используется для разделения рацематов при получении таких значимых фармацевтических препаратов как лотрафибан (антитромбоцитарный препарат), кеторолак (нестероидное противовоспалительное средство), дарунавир (антивирусный препарат, используемый при лечении ВИЧ-инфекций) и позаконазол (противогрибковый препарат). Оригинальный биокатализатор на основе CALB, превосходящий по активности мировые аналоги в2-2,5 раза и обладающий высокой термостабильностью в органических растворителях, разработан также в НИЦ «Курчатовский институт».

Работа проведена в рамках государственного задания НИЦ «Курчатовский институт» и грантов Минобрнауки РФ.

ЗД-4-50

Синтез каталитических систем $Cu/ZnO/SiO_2$ с использованием метода индукционной потоковой левитации и определение каталитической активности в процессах получения метанола из CO_2

Марков А.Н.[1], Головачева А.А.[1,2], Капинос А.А.[1,2], Докин Е.С.[1], Грачев П.П.[1], Воротынцев А.В.[1]

1 – Нижегородский государственный университет имени Н. И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

2 – Новомосковский институт Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева, Новомосковск, Россия

markov.art.nik@gmail.com

В данной работе исследована возможность использования метода левитации индукционного потока для синтеза катализаторов, направленных на облегчение производства метанола. Методом механохимического синтеза с использованием нанопорошков оксидов меди и цинка на подложке из диоксида кремния были приготовлены два различных типа катализаторов: Cu/SiO_2 и $Cu/ZnO/SiO_2$. Впоследствии была проведена комплексная характеристика полученных наночастиц и каталитических систем с использованием набора физико-химических методов. К ним относятся трансмиссионная электронная микроскопия (ПЭМ), ПЭМ высокого разрешения (HR-TEM), TEM в сочетании с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (TEM-EDX), сканирующая электронная микроскопия (SEM) в сочетании с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией. спектроскопия (SEM-EDX), низкотемпературная порометрия и рентгеноструктурный анализ (XRD). Кроме того, термопрограммируемая десорбция, восстановление и окисление (TPD, TPR и TPO) использовались для исследования критических параметров, таких как температура восстановления катализаторов, а также их адсорбционная способность по отношению к диоксиду углерода и водороду. Кроме того, оценка чистоты полученных наночастиц была выполнена с использованием масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS).

Исследование каталитической активности проводили в реакторе непрерывного действия, в котором преобладающим продуктом реакции выступал метанол. В ходе эксперимента было достигнуто снижение рабочего давления при сохранении повышенной производительности по метанолу и обеспечении заметной степени конверсии углекислого газа. Экспериментальные анализы, проведенные на пилотной установке, показали, что катализатор, включающий оксид цинка, продемонстрировал превосходную эффективность, обусловленную его повышенной способностью к сорбции CO_2 и H_2, что согласуется с результатами термопрограммированной десорбции. В качестве побочных продуктов реакции обнаружены оксид углерода, метанол, этанол, метилформиат, диметиловый эфир, пропанол, изобутил и изопропанол.

ЗД-4-50

С целью достижения высокой стабильности каталитических систем в процессе эксплуатации был исследован процесс пассивации наночастиц. Показано, что в процессе синтеза методом индукционной левитации потока скорость роста оксидной пленки на наночастицах меди изменяется в зависимости от соотношения газообразного хладагента и окислителя. Кроме того, с помощью рентгеноструктурного анализа был проведен продольный анализ старения наночастиц.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках научного проекта № FSWR-2022-0008 и РНФ, проект 20-79-10097.

Список участников

Абрамов Егор Сергеевич
РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина
Москва, Россия
egorabramow28@gmail.com

Абуткина Елена Наилевна
ООО "НКЦ "ЛАБТЕСТ"
Москва, Россия
lena@lab-test.ru

Адонин Николай Юрьевич
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
adonin@catalysis.ru

Айдаков Егор Евгеньевич
ЦКП "СКИФ"
Новосибирск, Россия
e.ajdakov@g.nsu.ru

Акимов Аким Семенович
Институт химии нефти СО РАН
Томск, Россия
zerobox70@mail.ru

Акимов Альберт Софронович
Институт химии нефти СО РАН
Томск, Россия
akimov149@yandex.ru

Акишина Екатерина Александровна
Институт физико-органической химии НАН Беларуси
Минск, Беларусь
che.semenovaea@mail.ru

Акопов Евгений Олегович
ООО «СИБУР»
Москва, Россия
AkopovEO@sibur.ru

Алексеенко Анастасия Анатольена
Южный федеральный университет
Ростов-на-Дону, Россия
aalekseenko@sfedu.ru

Алексеенко Данил Владимирович
ООО "ПРОМЕТЕЙ РД"
Ростов-на-Дону, Россия
dvalekseenko@sfedu.ru

Алиева Айгюн Забит
Институт нефтехимических процессов имени академика Ю. Г. Мамедалиева
Баку, Азербайджан
aygundcs@yahoo.com

Алиева Нушаба Муса
Институт нефтехимических процессов имени академика Ю. Г. Мамедалиева
Баку, Азербайджан
kerimova-ulya@rambler.ru

Аликин Евгений Андреевич
ООО "Экоальянс"
Новоуральск, Россия
alikin@eco-nu.ru

Алтынкович Евгений Олегович
ООО "Газпромнефть-Каталитические системы"
Омск, Россия
Altynkovich.EO@omsk.gazprom-neft.ru

Альжажан Ямен
РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина
Москва, Россия
aljajan@gubkin.ru

Алябьев Андрей Степанович
ООО «Газпром нефтехим Салават»
Салават, Россия
87aas@snos.ru

Анашкин Юрий Викторович
ООО "Газпромнефть - Промышленные инновации"
Санкт-Петербург, Россия
Anashkin.YuV@gazprom-neft.ru

Аникина Анастасия Станиславовна
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
anikina@catalysis.ru

Артюшевский Дмитрий Игоревич
Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II
Санкт-Петербург, Россия
dmitriy.lyazga@gmail.com

Архипова Ирина Александровна
ООО "РН-ЦИР"
Москва, Россия
Arkhipovaia@rdc.rosneft.ru

Аршинов Иван Сергеевич
ООО «Газпром ВНИИГАЗ»
Санкт-Петербург, Россия
I_Arshinov@vniigaz.gazprom.ru

Астахов Александр Владимирович
Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова
Новочеркасск, Россия
astakhow@gmail.com

Атласкина Мария Евгеньевна
Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
Москва, Россия
atlaskina.m.e@gmail.com

Аулов Максим Сергеевич
Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова
Новочеркасск, Россия
aulov2002@mail.ru

Афокин Михаил Иванович
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
Москва, Россия
m_afokin@ips.ac.ru

Афонникова Софья Дмитриевна
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
sophieafonnikova@gmail.com

Ахундова Кенуль
Институт нефтехимических процессов имени академика Ю. Г. Мамедалиева
Баку, Азербайджан
Konul.akhundova83@mail.ru

Бабин Юрий Владимирович
Российский биотехнологический университет
Москва, Россия
buv@list.ru

Бабина Анастасия Александровна
ООО "СИБУР-Инновации"
Томск, Россия
BabinaAA@niost.sibur.ru

Бадмаев Сухэ Дэмбрылович
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
sukhe@catalysis.ru

Бадырова Наталия Моисеевна
Национальный исследовательский Иркутский государственный технический университет
Иркутск, Россия
n.m.badyrova@istu.edu

Баннов Александр Георгиевич
Новосибирский государственный технический университет
Новосибирск, Россия
bannov.alexander@gmail.com

Барабанов Артем Александрович
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
barabanov@catalysis.ru

Баранов Максим Александрович
ПАО "ГМК "Норильский никель"
Москва, Россия

Баулин Александр Алексеевич
ОАО "Пластполимер"
Санкт-Петербург, Россия
baulin_polymer@mail.ru

Бауман Юрий Иванович
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
bauman@catalysis.ru

Бахвалова Елена Сергеевна
Тверской государственный технический университет
Тверь, Россия
bakhvalova.es@mail.ru

Баян Юлия Андреевна
Южный федеральный университет
Ростов-на-Дону, Россия
bayan@sfedu.ru

Баяндина Антонина Игоревна
ООО «РН-Драгмет»
Москва, Россия
BayandinaAI@rndm.rosneft.ru

Беленов Сергей Валерьевич
Южный федеральный университет
Ростов-на-Дону, Россия
serg1986chem@mail.ru

Белоусов Артем Сергеевич
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
Нижний Новгород, Россия
belousov@ichem.unn.ru

Белый Михаил Александрович
ООО «РИОС-инжиниринг»
Омск, Россия
mikhail.belyy@rios.center

Бельская Ольга Борисовна
Центр новых химических технологий ИК СО РАН
Омск, Россия
obelska@ihcp.ru

Беспалко Юлия Николаевна
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
bespalko@catalysis.ru

Бикяшев Энвярь Александрович
Южный федеральный университет
Ростов-на-Дону, Россия
eabikyashev@yandex.ru

Блинов Егор Дмитриевич
Национальный исследовательский Томский государственный университет
Томск, Россия
egir.blinov@gmail.com

Бобыкин Николай Анатольевич
ООО «ЛИНК»
Москва, Россия
nikolay.bobykin@lukoil.com

Богдан Татьяна Венимаминовна
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Москва, Россия
67chemist2017@gmail.com

Богомолова Татьяна Сергеевна
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
bts@catalysis.ru

Бодрый Александр Борисович
КНТ Групп
Ишимбай, Россия
albodryy@mail.ru

Боженко Екатерина Александровна
Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова
Новочеркасск, Россия
bogenkoekaterina@mail.ru

Болотов Василий Александрович
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
bolotov@catalysis.ru

Борецкая Августина Вадимовна
Казанский (приволжский) федеральный университет
Казань, Россия
ger-avg91@mail.ru

Борисова Оксана Петровна
ООО «ЛИНК»
Москва, Россия
Oxana.borisova@lukoil.com

Бородаевский Максим Марчеллович
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
mbm@catalysis.ru

Бородинкина Екатерина Николаевна
ООО "Газпромнефть-Каталитические системы" Москва, Россия
Borodinkina.EN@omsk.gazprom-neft.ru

Бочаров Вадим Сергеевич
ООО "СИБУР-Инновации"
Казань, Россия
bocharovvs@innovation.sibur.ru

Брагина Алина Александровна
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
bragina@catalysis.ru

Будкин Игорь Валерьевич
ООО «Сигм плюс инжиниринг»
Москва, Россия
i.budkin@siplus.ru

Будникова Юлия Борисовна
Институт химии ДВО РАН
Владивосток, Россия
budnikova.iub@mail.ru

Букреев Александр Евгеньевич
ООО «Термо Техно Инжиниринг»
Москва, Россия
alexander.bukreev@thermotechno.ru

Булгаков Алексей Николаевич
Международный исследовательский институт интеллектуальных материалов ЮФУ
Ростов-на-Дону, Россия
albu@sfedu.ru

Булушев Дмитрий Александрович
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
dmitri.bulushev@catalysis.ru

Бурмистров Дмитрий Алексеевич
ООО "АРСКА ТЕК"
Санкт-Петербург, Россия
arska@arskatech.com

Бухтияров Андрей Валерьевич
ЦКП "СКИФ"
Новосибирск, Россия
avb@catalysis.ru

Бухтияров Валерий Иванович
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
vib@catalysis.ru

Бухтиярова Галина Александровна
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
gab@catalysis.ru

Быков Алексей Владимирович
Тверской государственный технический университет
Тверь, Россия
bykovav@yandex.ru

Ванчурин Виктор Илларионович
АО "Техметалл-2002"
Кировград Свердловской области, Россия
sbit@tm2002.ru

Варфоломеев Сергей Дмитриевич
Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН
Москва, Россия
Sdvarf@bk.ru

Васильева Анна Владимировна
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН
Москва, Россия
any38469323@yandex.ru

Васюта Екатерина Андреевна
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Москва, Россия
kvasyuta@gmail.com

Васютин Павел Романович
ФИЦ Химической физики им. Н.Н. Семенова РАН
Москва, Россия
vasytinpavel@yandex.ru

Вдовиченко Всеволод Александрович
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
vdovichenko@catalysis.ru

Ведров Николай Владимирович
ООО "Новомичуринский катализаторный завод"
Новомичуринск, Россия
vedrov.nikolay@nkz-ooo.ru

Ведягин Алексей Анатольевич
ЗАО «Нижегородские сорбенты»
Нижний Новгород, Россия
vedyagin@nsorbent.ru

Веселов Григорий Борисович
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
g.veselo@g.nsu.ru

Виноградов Кирилл Юрьевич
Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева
Самара, Россия
winkir1997@yandex.ru

Витковская Раиса Федоровна
Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна
Санкт-Петербург, Россия
vitkowskaya.r@yandex.ru

Вишневская Анна Леонидовна
ООО "Газпромнефть - Промышленные инновации"
Санкт-Петербург, Россия
Vishnevskaya.AL@gazprom-neft.ru

Власов Максим Игоревич
Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
Екатеринбург, Россия
maxim.vlsv@yandex.ru

Водянкина Ольга Владимировна
Национальный исследовательский Томский государственный университет
Томск, Россия
vodyankina_o@mail.ru

Волик Андрей Владимирович
Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова
Новочеркасск, Россия
Andron98and@mail.ru

Волошин Ян Зигфридович
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН
Москва, Россия
voloshin@ineos.ac.ru

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

Воропаев Иван Николаевич
ООО "СИБУР-Инновации"
Казань, Россия
voropaevin@innovation.sibur.ru

Восмериков Александр Владимирович
Институт химии нефти СО РАН
Томск, Россия
pika@ipc.tsc.ru

Восмериков Антон Александрович
Институт химии нефти СО РАН
Томск, Россия
antonvosmerikov@gmail.com

Восмерикова Людмила Николаевна
Институт химии нефти СО РАН
Томск, Россия
lkplu@ipc.tsc.ru

Вутолкина Анна Викторовна
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Москва, Россия
annavutolkina@mail.ru

Габдулхаков Ренат Раилевич
Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II
Санкт-Петербург, Россия

Габриенко Антон Алексеевич
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
gabrienko@catalysis.ru

Гаврилова Наталья Николаевна
Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
Москва, Россия
gavrilova.n.n@muctr.ru

Геворгян Кнарик Перчовна
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Москва, Россия
knargevorgyan@yandex.ru

Гиззатов Дмитрий Рашитович
Уфимский университет науки и технологий
Уфа, Россия
makella@rambler.ru

Глотов Александр Павлович
РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина
Москва, Россия
89150868306@mail.ru

Глухов Алексей Владимирович
АО ТД "РеалСорб"
Ярославль, Россия
GlukhovAV@realsorb.ru

Головачева Анна Андреевна
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
Нижний Новгород, Россия
a.golovachiova@yandex.ru

Головин Виктор Александрович
ООО "СИБУР-Инновации"
Казань, Россия
golovinva@innovation.sibur.ru

Голубина Елена Владимировна
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Москва, Россия
elena.golubina@gmail.com

Голубков Виктор Александрович
Институт химии и химической технологии СО РАН
Красноярск, Россия
golva322@gmail.com

Горбунов Дмитрий Николаевич
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Москва, Россия
suskab_91@mail.ru

Горбунова Анна Сергеевна
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
asgorbunowa@gmail.com

Гордеева Наталья Александровна
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН
Москва, Россия
natusya1320@gmail.com

Гордиенко Юрий Александрович
ФИЦ Химической физики им. Н.Н. Семенова РАН
Москва, Россия
yuagordienko@gmail.com

Горкуша Александр Сергеевич
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
a.gorkusha@g.nsu.ru

Горланов Евгений Сергеевич
Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II
Санкт-Петербург, Россия

Горлова Анна Михайловна
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
gorlova@catalysis.ru

Гостева Алевтина Николаевна
Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева
Аатиты, Россия
fiona_tolk@bk.ru

Грабченко Мария Владимировна
Национальный исследовательский Томский государственный университет
Томск, Россия
marygra@mail.ru

Гринцевич Дмитрий Николаевич
Компания "Щекиноазот"
Тульская область, р.п. Первомайский, Россия
gdn@azot.net

Гринько Валерий Васильевич
Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН Черноголовка, Россия
grinko@iptm.ru

Гришин Максим Вячеславович
ФИЦ Химической физики им. Н.Н. Семенова РАН
Москва, Россия
mvgrishin68@yandex.ru

Грязнов Кирилл Олегович
Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов
Москва, Троицк, Россия
gryaznovkirill@tisnum.ru

Губайдуллин Ирек Марсович
Институт нефтехимии и катализа РАН
Уфа, Россия
irekmars@mail.ru

Гуда Александр Александрович
Южный федеральный университет
Ростов-на-Дону, Россия
guda_sasha@mail.ru

Гудыма Татьяна Сергеевна
Новосибирский государственный технический университет
Новосибирск, Россия
gudymatan@mail.ru

Гулевич Семён Андреевич
Национальный исследовательский Томский государственный университет
Томск, Россия
semen20200@gmail.com

Гуломов Шухраткодир Тошматович
Узбекский научно-исследовательский химико-фармацевтический институт
Ташкент, Узбекистан
shuhratrich@gmail.com

Гулько Денис Яковлевич
ООО «Сольфер»
Екатеринбург, Россия
info@solfer.net

Гуревич Сергей Александрович
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН
Санкт-Петербург, Россия
gurevich@quantel.ioffe.ru

Гусева Алёна Игоревна
ООО "Газпромнефть - Промышленные инновации"
Санкт-Петербург, Россия
guseva.ai@gazprom-neft.ru

Гусейнова Эльвира Анверовна
Азербайджанский Государственный Университет нефти и промышленности
Баку, Азербайджан
elvira_huseynova@mail.ru

Гутерман Владимир Ефимович
Южный федеральный университет
Ростов-на-Дону, Россия
gut57@mail.ru

Дадаходжаев Абдулла Турсунович
Ташкентский государственный технический университет
Ташкент, Узбекистан
LXNS1946@mail.ru

Дай Сыцзин
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Москва, Россия
sijingdai63@gmail.com

Данилова Ирина Геннадьевна
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
danig@catalysis.ru

Демихова Наталия Руслановна
РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина
Москва, Россия
natashademihova@gmail.com

Дергунова Елена Сергеевна
Липецкий государственный технический университет
Липецк, Россия
dergunova14@yandex.ru

Деревщиков Владимир Сергеевич
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
derevsh@catalysis.ru

Джабаров Эдуард Геннадьевич
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
Москва, Россия
dzhabarov.e@mail.ru

Джабиева Зинаида Михайловна
ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН
Черноголовка, Россия
dzhabiev@icp.ac.ru

Джикия Ольга Владимировна
ООО «РИОС-инжиниринг»
Омск, Россия
o.dzhikiya@rios.center

Дик Павел Петрович
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
dik@catalysis.ru

Димиев Айрат Маратович
Казанский (приволжский) федеральный университет
Казань, Россия
ayrat_dimiev@mail.ru

Дмитриев Антон Юрьевич
ООО "СИБУР-Инновации"
Казань, Россия
dmitrievayu@innovation.sibur.ru

Дмитриева Анастасия Павловна
Университет ИТМО
Санкт-Петербург, Россия
dmitrieva@scamt-itmo.ru

Дмитрук Кирилл Алексеевич
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
k.dmitruk@g.nsu.ru

Добрынкин Николай Михайлович
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
dobrynkin_nik@mail.ru

Докучаев Игорь Станиславович
Самарский государственный
технический университет
Самара, Россия
e2.71@mail.ru

Дохликова Надежда Владимировна
ФИЦ Химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН
Москва, Россия
dohlikovanv@gmail.com

Дробаха Григорий Сергеевич
Институт металлургии и материаловедения
им. А.А. Байкова РАН
Москва, Россия
gdrobakha@imet.ac.ru

Дудкин Семён Валентинович
Институт элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова РАН
Москва, Россия
sdudkin@ineos.ac.ru

Дульнев Алексей Викторович
ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР»
Новомосковск, Россия
dulnev@niap-kt.ru

Дураков Сергей Алексеевич
МИРЭА – Российский технологический
университет, Институт тонких химических
технологий
Москва, Россия
s.a.durakov@mail.ru

Егорова Светлана Робертовна
Казанский (приволжский) федеральный
университет
Казань, Россия
Segorova@rambler.ru

Еид Махмуд Эльсайед Абдельазиз
Международный исследовательский институт
интеллектуальных материалов ЮФУ
Ростов-на-Дону, Россия
eid@sfedu.ru

Елиманова Галина Геннадьевна
Казанский национальный исследовательский
технологический университет
Казань, Россия
yelimanova@mail.ru

Елисеев Олег Леонидович
Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН
Москва, Россия
oleg@ioc.ac.ru

Еремина Екатерина Витальевна
Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН
Москва, Россия
ereminaekaterina2002@mail.ru

Ефимов Сергей Андреевич
Российский химико-технологический
университет имени Д.И. Менделеева
Москва, Россия
sir10.efimov@mail.ru

Ечевский Геннадий Викторович
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
egv@academ.org

Жаворонков Дмитрий Александрович
АО «Стерлитамакский нефтехимический завод»
Стерлитамак, Россия
andreyanova.iv@ruschem.ru

Жирнова Евгения Дмитриевна
Уфимский государственный нефтяной
технический университет
Уфа, Россия
zed61198@gmail.com

Жукова Анна Ивановна
Российский университет дружбы народов
Москва, Россия
pylinina@list.ru

Жуликов Владимир Владимирович
Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН
Москва, Россия
vladimirzh91@gmail.com

Журавлева Виктория Сергеевна
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН
Москва, Россия
vickey.vi202@gmail.com

Заблоцкий Юрий Андреевич
ООО "СИБУР-Инновации"
Казань, Россия
zablotskiiiua@innovation.sibur.ru

Загоруйко Андрей Николаевич
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
zagor@catalysis.ru

Зайцев Александр Александрович
ООО "СИБУР"
Москва, Россия
zaytsevala@sibur.ru

Зайцев Сергей Дмитриевич
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
Нижний Новгород, Россия
szay@inbox.ru

Зайцева Елена Анатольевна
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Москва, Россия
zaitsevaea@my.msu.ru

Замятин Егор Олегович
Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II
Санкт-Петербург, Россия

Зацепина Любовь Дмитриевна
РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина
Москва, Россия
zatsepinal.l@gubkin.ru

Зеленов Алексей Владимирович
АО ТД "РеалСорб"
Ярославль, Россия
ZelenovAV@realsorb.ru

Землянкина Анна Сергеевна
ООО "НПО "СПЕКТРОН"
Санкт-Петербург, Россия
zemlyankina.a@spectronxray.ru

Зибарева Инна Владимировна
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
zibareva@catalysis.ru

Зиннуров Рустем Раисович
ООО «Газпром нефтехим Салават»
Салават, Россия
11zrr@snos.ru

Зорина Анна Андреевна
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Москва, Россия
annazaria47@mail.ru

Зосько Николай Андреевич
Институт химии и химической технологии СО РАН
Красноярск, Россия
rtkm.1@mail.ru

Зубарев Владимир Михайлович
ООО «Сольфер»
Екатеринбург, Россия
info@solfer.net

Зубков Иван Николаевич
Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова
Новочеркасск, Россия
71650021.qwe@mail.ru

Зубкова Ольга Сергеевна
Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II
Санкт-Петербург, Россия

Зульфугарова Сима Мамед гызы
Институт катализа и неорганической химии
Баку, Азербайджан
zsm07@mail.ru

Иванов Андрей Сергеевич
Казанский (приволжский) федеральный университет
Казань, Россия
minandreybit@mail.ru

Иванов Михаил Владимирович
Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II
Санкт-Петербург, Россия

Иванова Инна Игоревна
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН
Москва, Россия
inigiv022@gmail.com

Иванова Мария Сергеевна
Политехнический институт (филиал) Северо-Восточного федерального университета имени М.К. Аммосова
Мирный, Россия
ims.06@mail.ru

Иванова Юлия Анатольевна
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
ivanova@catalysis.ru

Иванцов Михаил Иванович
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
Москва, Россия
ivantsov@ips.ac.ru

Ивкин Алексей Сергеевич
Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II
Санкт-Петербург, Россия

Исупова Любовь Александровна
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
isupova@catalysis.ru

Казаков Максим Олегович
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
kazakov@catalysis.ru

Каичев Василий Васильевич
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
vvk@catalysis.ru

Каманина Ольга Александровна
Тульский государственный университет
Тула, Россия
o.a.kamanina@tsu.tula.ru

Капустин Владимир Михайлович
РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина
Москва, Россия
vmkapustin@mail.ru

Карапетян Кирилл Гарегинович
Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II
Санкт-Петербург, Россия

Карасик Андрей Анатольевич
Институт органической и физической химии имени А.Е. Арбузова КазНЦ РАН
Казань, Россия
karasik@iopc.ru

Каржавина Анна Александровна
ПАО "ГМК "Норильский никель"
Москва, Россия

Каримов Мухаммад Кахрамон угли
Министерство энергетики Республики Узбекистан
Ташкент, Узбекистан

Карпова Татьяна Равильевна
Центр новых химических технологий ИК СО РАН
Омск, Россия
ktr@ihcp.ru

Карпович Олег Николаевич
Компания "Щекиноазот"
Тульская область, р.п. Первомайский, Россия
kon@azot.net

Касумзаде Эльмира Алиага кызы
Институт нефтехимических процессов имени академика Ю. Г. Мамедалиева
Баку, Азербайджан
ilqarayyubov65@gmail.com

Качалов Дмитрий Васильевич
АО НИИ «Ярсинтез»
Ярославль, Россия
kachalov_dmitrii@mail.ru

Кашанский Владислав Сергеевич
Казанский (приволжский) федеральный университет
Казань, Россия
vladkashansky@gmail.com

Кашлев Артур Вячеславович
Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II
Санкт-Петербург, Россия

Керимова-Джафарова Ульвия Низами
Институт нефтехимических процессов имени академика Ю. Г. Мамедалиева
Баку, Азербайджан
ujapharova@gmail.com

Кильметов Александр Валерьевич
АО «Электрокерамика»
Раменское, Россия
kav@eltehceram.ru

Кирсанов Виктор Юрьевич
Институт нефтехимии и катализа РАН
Уфа, Россия
zorge31-3@mail.ru

Кифятов Виталий Радисович
ООО «Иокогава Электрик СНГ»
Уфа, Россия
kifyatov_vitaliy@mail.ru

Климовский Владимир Алексеевич
РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина
Москва, Россия
vovan.klimovsky@gmail.com

Клоков Сергей Вадимович
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Москва, Россия
servadklokov@gmail.com

Ковалева Александра Николаевна
Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II
Санкт-Петербург, Россия
kovaleva_an@pers.spmi.ru

Коваленко Галина Артемьевна
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
galina@catalysis.ru

Коваленко Елизавета Николаевна
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
lizavetakovalenko@mail.ru

Ковеза Владислав Анатольевич
Центр новых химических технологий ИК СО РАН
Омск, Россия
koveza.vladislav@yandex.ru

Кожевников Иван Вячеславович
ООО "СИБУР-Инновации"
Казань, Россия
kozhevnikoviv@innovation.sibur.ru

Козлов Денис Владимирович
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
kdv@catalysis.ru

Козлова Екатерина Александровна
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
kozlova@catalysis.nsk.su

Козлова Татьяна Анатольевна
АО "Редкинский катализаторный завод"
Москва, Россия
redk_catalys@bk.ru

Комова Оксана Валентиновна
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
komova@catalysis.ru

Коновалова Дарья Александровна
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
dkonovalova@catalysis.ru

Коннова Ксения Александровна
ЗАО «Нижегородские сорбенты»
Нижний Новгород, Россия
konnova@nsorbent.ru

Конышева Елена Юрьевна
Институт металлургии УрО РАН
Екатеринбург, Россия
elena.konysheva@googlemail.com

Копылова Ольга Игоревна
Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)
Санкт-Петербург, Россия
olenka_kopylova_98@mail.ru

Копытин Антон Андреевич
АО «Самарский завод катализаторов»
Самара, Россия
zaoszk@mail.ru

Корешкова Диана Андреевна
Новосибирский государственный технический университет
Новосибирск, Россия
24.koreshkova.diana.02@mail.ru

Коршунов Алексей Олегович
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
Нижний Новгород, Россия
korshalexey@gmail.com

Коскин Антон Павлович
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
koskin@catalysis.ru

Котенко Алла Александровна
Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко
Донецк, Россия
kotenko.alla.aleksandrovna@gmail.com

Котов Андрей Владимирович Национальный исследовательский Томский государственный университет
Томск, Россия
asdfec01@yandex.ru

Красилин Андрей Алексеевич
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН
Санкт-Петербург, Россия
ikrasilin@mail.ioffe.ru

Красников Дмитрий Викторович
Сколковский институт науки и технологий (Сколтех)
Москва, Россия
krasnikovdmitry@gmail.com

Краснякова Татьяна Вадимовна
Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко
Донецк, Россия
ktv_@list.ru

Крестьянинова Валерия Сергеевна
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
kvs@catalysis.ru

Кривоногов Артем Николаевич
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
akriv@catalysis.ru

Крылов Игорь Борисович
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН
Москва, Россия
kib@ioc.ac.ru

Кудрявцев Андрей Александрович
ООО «НПФ «Мета-хром»
Йошкар-Ола, Россия
andrewkoend@yandex.ru

Кузнецов Борис Николаевич
Институт химии и химической технологии СО РАН
Красноярск, Россия
bnk-icct@yandex.ru

Кузнецов Максим Владимирович
Российская ассоциация производителей удобрений
Москва, Россия
kirredka@gmail.com

Кузнецова Александра Денисовна
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
Aleksandra.kofka@gmail.com

Кузнецова Ирина Игоревна
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Москва, Россия
kuznetsowair@yandex.ru

Кузьмина Раиса Ивановна
Саратовский национальный исследовательский государственный университет
им. Н.Г. Чернышевского
Саратов, Россия
kuzminaraisa@mail.ru

Кузюбердина Елена Олеговна
Центр новых химических технологий ИК СО РАН
Омск, Россия
kbzlena@mail.ru

Кукушкин Роман Геннадьевич
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
roman@catalysis.ru

Куликова Майя Валерьевна
Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Москва, Россия
m_kulikova@ips.ac.ru

Курганова Екатерина Анатольевна
Ярославский государственный технический университет
Ярославль, Россия
kurganovaea@ystu.ru

Кургузов Илья Михайлович
ООО «РН-Драгмет»
Москва, Россия
kurguzovim@rndm.rosneft.ru

Куренкова Анна Юрьевна
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
tanselletootall@gmail.com

Курмашов Павел Борисович
Новосибирский государственный технический университет
Новосибирск, Россия
kurmaschov@gmail.com

Курохтина Анна Аркадьевна
Иркутский государственный университет
Иркутск, Россия
kurokhtina@chem.isu.ru

Кустов Александр Леонидович
Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова
Москва, Россия
kyst@list.ru

Лавренов Александр Валентинович
Центр новых химических технологий ИК СО РАН
Омск, Россия
lavr4644@gmail.com

Лаврищева Светлана Алексеевна
Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)
Санкт-Петербург, Россия
lavrischeva_sa@spbti.ru

Лавров Константин Валерьевич
НИЦ "Курчатовский институт"
Москва, Россия
lavrov.ko@gmail.com

Ламберов Александр Адольфович
Казанский (приволжский) федеральный университет
Казань, Россия
lamberov@list.ru

Ларичев Юрий Васильевич
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
ylarichev@gmail.com

Латыпова Софья Шаукатовна
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Москва, Россия
c113518@gmail.com

Лащенко Даниил Игоревич
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
lashchenko@catalysis.ru

Лащинская Зоя Николаевна
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
lashchinskaya@catalysis.ru

Лебедев Андрей Борисович
Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II
Санкт-Петербург, Россия

Лебедев Илья Владиславович
МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий
Москва, Россия
ilya1647@mail.ru

Леманов Вадим Владимирович
Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН
Новосибирск, Россия
lemanovvv@yandex.ru

Леонтьев Алексей Викторович
ПАО "ГМК "Норильский никель"
Москва, Россия

Леонтьева Наталья Николаевна
Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого
Санкт-Петербург, Россия
leontieva_nn@spbstu.ru

Либерман Елена Юрьевна
Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
Москва, Россия
liberman.e.i@muctr.ru

Лившиц Александр Иосифович
Санкт-Петербургский государственный университет телекоммуникаций им. проф. М.А. Бонч-Бруевича
Санкт-Петербург, Россия

Литвиненко Владимир Стефанович
Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II
Санкт-Петербург, Россия
rectorat@spmi.ru

Литвинова Татьяна Евгеньевна
Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II
Санкт-Петербург, Россия

Лобанова Валерия Владимировна
Национальный исследовательский Томский государственный университет
Томск, Россия
valeriialobanova@stud.tsu.ru

Логунова Светлана Сергеевна
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
logunova@catalysis.ru

Локтев Алексей Сергеевич
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
Москва, Россия
al57@rambler.ru

Локтева Екатерина Сергеевна
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Москва, Россия
e.lokteva@rambler.ru

Лопатин Максим Юрьевич
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Москва, Россия
maksim.lopatin@chemistry.msu.ru

Лопаткин Сергей Валерьевич
АО "СКТБ "Катализатор"
Новосибирск, Россия
lopatkin@catalyst.su

Лукашов Антон Олегович
ООО "Газпромнефть-Каталитические системы"
Москва, Россия
Lukashov.AO@omsk.gazprom-neft.ru

Лукашов Максим Олегович
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Москва, Россия
lumak77@yandex.ru

Любимов Егор Юрьевич
ФИЦ Химической физики им. Н.Н. Семенова РАН
Москва, Россия
Egor.lyubimov10@gmail.com

Люлюкин Арсений Павлович
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
lyulyukin2@catalysis.ru

Ляхов Алексей Евгеньевич
ООО "Новомичуринский катализаторный завод"
Новомичуринск, Россия
lyakhov.aleksey@nkz-ooo.ru

Макаров Андрей Сергеевич
Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
Москва, Россия
203327@muctr.ru

Макеева Дарья Андреевна
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Москва, Россия
d-makeeva95@yandex.ru

Макова Анна Сергеевна
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН
Москва, Россия
ankamackova@yandex.ru

Макрушин Николай Анатольевич
ООО "НИАП-КАТАЛИЗАТОР"
Новомосковск, Россия
nmakrushin@gmail.com

Максимов Антон Львович
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
Москва, Россия
max@ips.ac.ru; director@ips.ac.ru

Максимов Николай Михайлович
Самарский государственный технический университет
Самара, Россия
maximovnm@mail.ru

Мальцев Гордей Иванович
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
g.maltsev@g.nsu.ru

Мамедова Малахат Таги
Институт нефтехимических процессов имени академика Ю. Г. Мамедалиева
Баку, Азербайджан
memmedova-melahet@mail.ru

Мамонтов Григорий Владимирович
Национальный исследовательский Томский государственный университет
Томск, Россия
GrigoriyMamontov@mail.ru

Марков Артём Николаевич
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
Нижний Новгород, Россия
markov.art.nik@gmail.com

Мартыненко Евгения Андреевна
ООО "Газпромнефть - Промышленные инновации"
Санкт-Петербург, Россия
Martynenko.EAn@gazprom-neft.ru

Мартьянов Олег Николаевич
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
oleg@catalysis.ru

Марченко Анна Вадимовна
Дальневосточный Федеральный Университет
Владивосток, Россия
marchenko.av@students.dvfu.ru

Маслов Алексей Андреевич
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
Нижний Новгород, Россия
alexey_andreevich_maslov@mail.ru

Матвеева Валентина Геннадьевна
Тверской государственный технический университет
Тверь, Россия
matveeva@science.tver.ru

Матиева Зарета Муратовна
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
Москва, Россия
mzm@ips.ac.ru

Мацкан Полина Андреевна
Национальный исследовательский Томский государственный университет
Томск, Россия
pmackan2002@gmail.com

Мацько Михаил Александрович
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
Matsko@catalysis.ru

Машкин Михаил Юрьевич
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Москва, Россия
mashkin5482@mail.ru

Машковский Игорь Сергеевич
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН
Москва, Россия
igormash@gmail.com

Медведев Дмитрий Александрович
ООО "Салаватский катализаторный завод"
Салават, Россия
mail@skatz.ru

Медведева Елена Александровна
ФГУП «СПО «Аналитприбор»
Смоленск, Россия
Elenamedvedeva78@mail.ru

Меншарапов Руслан Максимович
НИЦ "Курчатовский институт"
Москва, Россия
ruslan.mensharapov@gmail.com

Метальникова Вера Максимовна
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
vmetal@catalysis.ru

Митченко Сергей Анатольевич
Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко
Донецк, Россия
samit_RPt@mail.ru

Михайлов Василий Александрович
Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко
Донецк, Россия
mikhail0vvasilii@yandex.ru

Михайлова Анастасия Андреевна
Сколковский институт науки и технологий (Сколтех)
Москва, Россия
amihaulova@gmail.com;
Anastasiia.Mikhailova@skoltech.ru

Мишаков Илья Владимирович
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
mishakov@catalysis.ru

Мишанин Игорь Игоревич
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН
Москва, Россия
arnochem2@yandex.ru

Могучих Елизавета Антоновна
Южный федеральный университет
Ростов-на-Дону, Россия
liza.moguchix@mail.ru

Моисеенко Мария Александровна
Центр новых химических технологий ИК СО РАН
Омск, Россия
moiseenko@ihcp.ru

Мордкович Владимир Зальманович
Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов
Москва, Троицк, Россия
mordkovich@tisnum.ru

Морилов Денис Петрович
Национальный исследовательский Томский государственный университет
Томск, Россия
ejsinov@mail.ru

Морозов Максим Александрович
ООО "СИБУР-Инновации"
Казань, Россия
morozovma@innovation.sibur.ru

Муртазалиева Анна Музапаровна
Национальный исследовательский Томский государственный университет
Томск, Россия
murtazalieva.anka@ya.ru

Мухачёва Полина Павловна
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
mpp@catalysis.ru

Мухин Виктор Михайлович
АО "Электростальское НПО "Неорганика"
Электросталь, Россия
victormukhiv@yandex.ru

Мухтарова Мариям
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
Москва, Россия
mukhtarova@ips.ac.ru

Мызь Артем Леонидович
АО «Апатит»
Череповец, Россия
AMyz@phosagro.ru

Мячина Мария Андреевна
Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
Москва, Россия
miachina.m.a@muctr.ru

Нагорнова Ольга Анатольевна
Институт органической и физической химии имени А.Е. Арбузова КазНЦ РАН
Казань, Россия
z-olya@mail.ru

Назарова Галина Юрьевна
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Томск, Россия
silko@tpu.ru

Наранов Евгений Русланович
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
Москва, Россия
naranov@ips.ac.ru

Насуллаев Хикматулло Абдулазизович
Узбекский научно-исследовательский химико-фармацевтический институт
Ташкент, Узбекистан
kh.a.nasullaev@gmail.com

Насыров Ильдус Шайхитдинович
АО «Стерлитамакский нефтехимический завод»
Стерлитамак, Россия
nasyrov.ish@snhz.ru

Невельская Алина Кирилловна
Южный федеральный университет
Ростов-на-Дону, Россия
alina_nevelskaya@mail.ru

Недзвецкий Максим Юрьевич
ООО «Газпром ВНИИГАЗ»
Санкт-Петербург, Россия
vniigaz@vniigaz.gazprom.ru

Ненашева Мария Владимировна
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Москва, Россия
mn2206@yandex.ru

Нецкина Ольга Владимировна
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
netskina@catalysis.ru

Никитёнок Андрей Владимирович
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
nikitenoka@catalysis.ru

Никитин Александр Дмитриевич
ООО «Цинкум»
Железногорск, Россия
nikitin@urban-mining.eco

Никифоров Сергей Владимирович
АО "Уральские Инновационные Технологии"
Екатеринбург, Россия
sergey.nikiforov@pm-ural.com

Николаев Борис Петрович
АО "Технопарк Санкт-Петербурга"
Санкт-Петербург, Россия
nikolaevhpb@gmail.com

Никошвили Линда Жановна
Тверской государственный технический университет
Тверь, Россия
nlinda@science.tver.ru

Никулина Ирина Евгеньевна
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
i.karmadonova@g.nsu.ru

Никульшин Павел Анатольевич
АО "Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти"
Москва, Россия
NikulshinPA@vniinp.rosneft.ru

Новиков Анатолий Александрович
ЗАО «Нижегородские сорбенты»
Нижний Новгород, Россия
novikov@preramet.com

Новикова Софья Андреевна
ООО «Диаэм»
Новосибирск, Россия
sn@dia-m.ru

Ноздричкин Михаил Сергеевич
ООО «НПК «КарбонГрупп»
Старый Оскол, Россия
nms.oskol@gmail.com

Носков Александр Степанович
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
noskov@catalysis.ru

Нуруллина Наталья Михайловна
Казанский национальный исследовательский технологический университет
Казань, Россия
nyryllina@mail.ru

Оганов Артем Ромаевич
Сколковский институт науки и технологий (Сколтех)
Москва, Россия
a.oganov@skoltech.ru

Озерова Анна Михайловна
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
ozerova@catalysis.ru

Орехов Данила Александрович
ЗАО «Нижегородские сорбенты»
Нижний Новгород, Россия
danila_orekhov@mail.ru

Осадчая Татьяна Юрьевна
Ивановский государственный химико-технологический университет
Иваново, Россия
Tanyushka11189@mail.ru

Осецкая Елена Александровна
ПАО "ГМК "Норильский никель"
Москва, Россия
OsetskayaEA@nornik.ru

Осман Мохамед Изелдин Абдалла
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН
Москва, Россия
wadalmsna3.com@gmail.com

Остроушко Александр Александрович
Уральский федеральный университет
Екатеринбург, Россия
alexandre.ostroushko@usu.ru

Отопкова Ксения Викторовна
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
Нижний Новгород, Россия
k.otopkova@gmail.com

Павлец Ангелина Сергеевна
Южный федеральный университет
Ростов-на-Дону, Россия
angelina.pavlez@mail.ru

Пай Зинаида Петровна
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
zpai@catalysis.ru

Пак Юрий Самдорович
Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
Москва, Россия
Pak.i.s@muctr.ru

Панафидин Максим Андреевич
ЦКП "СКИФ"
Новосибирск, Россия
mpanafidin@catalysis.ru

Паперж Кирилл Олегович
Южный федеральный университет
Ростов-на-Дону, Россия
kpaperzh@yandex.ru

Парахин Олег Афанасьевич
ООО "НПК "Синтез"
Барнаул, Россия
office@cintez.org

Пармон Валентин Николаевич
Сибирское отделение РАН
Новосибирск, Россия
parmon@sb-ras.ru

Пархомчук Екатерина Васильевна
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
ekaterina@catalysis.ru

Пахомов Николай Александрович
Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)
Санкт-Петербург, Россия
npakhomov@mail.ru

Пашкевич Мария Анатольевна
Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II
Санкт-Петербург, Россия

Пашкевич Наталья Владимировна
Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II
Санкт-Петербург, Россия

Передистов Евгений Юрьевич
Санкт-Петербургский государственный университет телекоммуникаций им. проф. М.А. Бонч-Бруевича
Санкт-Петербург, Россия
peredistov.eu@sut.ru

Першикова Юлия Владимировна
ООО "СИБУР-Инновации"
Казань, Россия
pershikovayuv@innovation.sibur.ru

Песцов Олег Сергеевич
Санкт-Петербургский государственный университет
Санкт-Петербург, Россия
o.pestsov@spbu.ru

Петров Иван Юрьевич
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
ivan009976@gmail.com

Петров Лев Васильевич
ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН
Черноголовка, Россия
plv@icp.ac.ru

Петрова Татьяна Анатольевна
Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II
Санкт-Петербург, Россия

Пимерзин Алексей Андреевич
ООО "Газпромнефть - Промышленные инновации"
Санкт-Петербург, Россия
aleksey@pimerzin.com

Пинаева Лариса Геннадьевна
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
pinaeva@catalysis.ru

Пичугина Дарья Александровна
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Москва, Россия
dashapi@mail.ru

Подсвиров Олег Олегович
ООО "Газпром переработка Благовещенск"
Свободный, Россия
gppb@amurgpz.ru

Подъячева Ольга Юрьевна
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
pod@catalysis.ru

Покровский Михаил Викторович
АО "Технопарк Санкт-Петербурга"
Санкт-Петербург, Россия
mik.v.p@yandex.ru; mik/v/p@yandex.ru

Понаморева Ольга Николаевна
Тульский государственный университет
Тула, Россия
olgaponamoreva@mail.ru

Попов Григорий Геннадьевич
Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II
Санкт-Петербург, Россия

Попов Игорь Владимирович
ООО "Газпром переработка Благовещенск"
Свободный, Россия
gppb@amurgpz.ru

Потапенко Олег Валерьевич
Центр новых химических технологий ИК СО РАН
Омск, Россия
almazra@mail.ru

Потемкин Дмитрий Игоревич
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
potema@catalysis.ru

Потылицына Арина Романовна
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
arina231299@mail.ru

Приданников Максим Денисович
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
m.pridannikov@catalysis.ru

Прищепа Олег Михайлович
Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II
Санкт-Петербург, Россия

Проценко Богдан Олегович
Международный исследовательский институт интеллектуальных материалов ЮФУ
Ростов-на-Дону, Россия
laosian@mail.ru

Пугачев Николай
ООО "РН-ЦИР"
Москва, Россия
N_Pugachev@rdc.rosneft.ru

Путаненко Павел Константинович
Национальный исследовательский Томский государственный университет
Томск, Россия
putanenko.p@mail.ru

Пшеницын Михаил Борисович
Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
Москва, Россия
pshenmichail@gmail.com

Пягай Игорь Николаевич
Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II
Санкт-Петербург, Россия
Pyagay_IN@pers.spmi.ru

Радина Александра Денисовна
Сколковский институт науки и технологий (Сколтех)
Москва, Россия
Aleksandra.Radina@skoltech.ru,
a.radina@skoltech.ru

Раскильдина Гульнара Зинуровна
Уфимский государственный нефтяной технический унивеситет
Уфа, Россия
graskildina444@mail.ru

Рахманов Ардак Алибекович
ООО «РН-Драгмет»
Москва, Россия
RakhmanovAA@rndm.rosneft.ru

Ревякин Михаил Евгеньевич
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
revyakin@catalysis.ru

Редина Елена Андреевна
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН
Москва, Россия
redinalena@yandex.ru

Реутова Олеся Андреевна
Национальный исследовательский Томский государственный университет
Томск, Россия
reutovaolesya@mail.ru

Родин Вячеслав Юрьевич
Ивановский государственный университет
Иваново, Россия
zorg326@mail.ru

Ромазева Ксения Александровна
Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН
Черноголовка, Россия
xenia.slepowa@yandex.ru

Романенков Алексей Леонидович
ФГУП «СПО «Аналитприбор»
Смоленск, Россия
Ntesf@yandex.ru

Романова Татьяна Сергеевна
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
t.romanova6@catalysis.ru

Ростовщикова Татьяна Николаевна
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Москва, Россия
t.rost50@mail.ru

Рубец Антон Игоревич
АО НИИ «Ярсинтез»
Ярославль, Россия
monomer@yarsintez.ru

Рубцова Мария Игоревна
РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина
Москва, Россия
rubtsova.m@gubkin.ru

Рувинский Павел Сергеевич
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
pavel.ruvinsky@catalysis.ru

Рудакова Аида Витальевна
Санкт-Петербургский государственный университет
Санкт-Петербург, Россия
aida.rudakova@spbu.ru

Рудко Вячеслав Алексеевич
Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II
Санкт-Петербург, Россия
Rudko_VA@pers.spmi.ru

Румянцев Олег Анатольевич
АО ТД "РеалСорб"
Ярославль, Россия
GlukhovAV@realsorb.ru

Савельева Анна Сергеевна
Национальный исследовательский Томский государственный университет
Томск, Россия
blokhina_as@mail.ru

Садовников Андрей Александрович
ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР»
Новомосковск, Россия
sekretar-aup@niap-kt.ru

Сайфуллин Равиль Амирович
АО "Техметалл-2002"
Кировград Свердловской области, Россия
sbit@tm2002.ru

Сайфуллина Фаузия Раильевна
ООО "НПО "СПЕКТРОН"
Санкт-Петербург, Россия

Саланов Алексей Николаевич
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
salanov@catalysis.ru

Салахов Ильдар Ильгизович
Центр пилотирования технологий,
ООО «СИБУР ЦСПО»
Тобольск, Россия
salakhovili@tobolsk.sibur.ru

Саломатина Анна Анатольевна
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
saa@catalysis.ru

Саломатина Евгения Владимировна
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
Нижний Новгород, Россия
salomatina_ev@mail.ru

Салтыков Сергей Николаевич
ПАО "ГМК "Норильский никель"
Москва, Россия
SaltykovSN@nornik.ru

Сальников Антон Васильевич
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
salnikov@catalysis.ru

Сальников Валерий Сергеевич
ООО «Центр капиллярной хроматографии «ХромоСиб»
Новосибирск, Россия
info@sibgc.com

Сальников Виктор Александрович
ООО "Газпромнефть - Промышленные инновации"
Санкт-Петербург, Россия
Salnikov.VAl@gmail.com

Сапунова Леонида Ивановна
Государственное научное учреждение "Институт микробиологии Национальной академии наук Беларуси"
Минск, Беларусь
leonida@mbio.bas-net.by

Сараев Андрей Александрович
ЦКП "СКИФ"
Новосибирск, Россия
asaraev@catalysis.ru

Сатикова Елизавета Александровна
Санкт-Петербургский государственный университет
Санкт-Петербург, Россия
lobzikya@gmail.com

Сафронов Станислав Юрьевич
ООО «РИОС-инжиниринг»
Омск, Россия
s.safronov@rios.center

Свахина Яна Андреевна
Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II
Санкт-Петербург, Россия
y_svakhina@mail.ru

Свинцицкий Дмитрий Антонович
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
sad@catalysis.ru

Свириденко Никита Николаевич
Институт химии нефти СО РАН
Томск, Россия
dark_Elf26@mail.ru;
nikita26sviridenko@gmail.com

Севостьянова Надежда Тенгизовна
Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого
Тула, Россия
sevostyanova.nt@gmail.com

Селиванова Александра Васильевна
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
avselivanova@catalysis.ru

Селищев Дмитрий Сергеевич
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
selishev@catalysis.ru

Семенова Софья Михайловна
Российский университет дружбы народов
Москва, Россия
sophyasemenova@mail.ru

Семикин Кирилл Вадимович
Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)
Санкт-Петербург, Россия
kirse@mail.ru

Серебряков Максим Александрович
ООО "Газпромнефть - Промышленные инновации"
Санкт-Петербург, Россия
Serebryakov.MAl@gazprom-neft.ru

Сиднев Владимир Борисович
АО НИИ «Ярсинтез»
Ярославль, Россия
sidnev@yarsintez.ru

Сидоренко Александр Юрьевич
ГНУ Институт химии новых материалов НАН Беларуси
Минск, Беларусь
camphene@gmail.com

Сидоренко Анна Сергеевна
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
sidorenko@catalysis.ru

Сидорук Кристина Николаевна
ООО «Экострим»
Москва, Россия
k.sidoruk@ecostream.tech

Синев Михаил Юрьевич
ФИЦ Химической физики им. Н.Н. Семенова РАН
Москва, Россия
mysinev@yandex.ru

Синева Лилия Вадимовна
Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов
Москва, Троицк, Россия
sinevalv@tisnum.ru

Синицин Сергей Александрович
Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
Москва, Россия
sinitsin.s.a@muctr.ru

Скудин Валерий Всеволодович
Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
Москва, Россия
skudin.v.v@muctr.ru

Славков Дмитрий Константинович
ООО "Метадинеа"
Орехово-Зуево, Россия
Dmitriy.Slavkov@metadynea.ru

Сладковский Дмитрий Андреевич
Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)
Санкт-Петербург, Россия
Dmitry.sla@gmail.com

Слинько Марина Михайловна
ФИЦ Химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН
Москва, Россия
Marinaslinko3@gmail.com

Смирнов Михаил Юрьевич
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
smirnov@catalysis.ru

Смирнова Нина Владимировна
Южно-Российский государственный
политехнический университет (НПИ)
имени М.И. Платова
Новочеркасск, Россия
smirnova_nv@mail.ru

Смоликов Михаил Дмитриевич
Центр новых химических технологий ИК СО РАН
Омск, Россия
smolikov@ihcp.ru

Снытников Павел Валерьевич
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
pvsnyt@catalysis.ru

Соболев Владимир Иванович
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
visobo@catalysis.ru

Соковиков Николай Анатольевич
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
n.sokovikov@g.nsu.ru

Соколов Даниил Васильевич
Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова
Москва, Россия
daniil-01.10@yandex.ru

Соколова Юлия Сергеевна
ПАО "ГМК "Норильский никель"
Москва, Россия
SokolovaYuS@nornik.ru

Соколовский Павел Викторович
Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН
Москва, Россия
carbsorb@gmail.com

Соловьева Мария Игоревна
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
smi@catalysis.ru

Старожицкая Анастасия Васильевна Институт
нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Москва, Россия
av-star@ips.ac.ru

Староконь Евгений Владимирович
АО "СКТБ "Катализатор"
Новосибирск, Россия
starokon@catalyst.su

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

Степанов Александр Григорьевич
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
stepanov@catalysis.ru

Степачёва Антонина Анатольевна
Тверской государственный технический
университет
Тверь, Россия
a.a.stepacheva@mail.ru

Стрекалова Анна Алексеевна
Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН
Москва, Россия
anna.strelkova1994@mail.ru

Суворова Марина Сергеевна
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
suvorova@catalysis.ru; ms-suvorova@yandex.ru

Сукнёв Алексей Петрович
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
suknev@catalysis.ru

Сулейманов Наиль Муратович
Казанский физико-технический институт
им. Е.К. Завойского
ФИЦ Казанский научный центр РАН
Казань, Россия
nail.suleimanov@mail.ru

Сульман Александрина Михайловна
Тверской государственный технический
университет
Тверь, Россия
alexsulman@mail.ru

Сульман Михаил Геннадьевич
Тверской государственный технический
университет
Тверь, Россия
sulmanmikhail@yandex.ru

Сумина Анастасия Андреевна
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
sumina@catalysis.ru

Супранков Кирилл Андреевич
ООО "СИБУР-Инновации"
Казань, Россия
suprankovka@innovation.sibur.ru

Суслов Анатолий Павлович
Санкт-Петербургский горный университет
императрицы Екатерины II
Санкт-Петербург, Россия

Сухова Ольга Борисовна
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
sukhova@catalysis.ru

Сырцов Дмитрий Александрович
Институт "Международный томографический
центр" СО РАН
Новосибирск, Россия
d.syrtsov@g.nsu.ru

Сырьева Анна Викторовна
Центр новых химических технологий ИК СО РАН
Омск, Россия
syrieva@mail.ru

Таран Оксана Павловна
Институт химии и химической технологии
СО РАН
Красноярск, Россия
oxanap@bk.ru

Тарарыкин Александр Геннадьевич
АО "Редкинский катализаторный завод"
Москва, Россия
redk_catalys@bk.ru

Тарарыкина-Полуляк Елена Станиславовна
АО "Редкинский катализаторный завод"
Москва, Россия
redk_catalys@bk.ru

Тарасенко Михаил Александрович
Российский химико-технологический
университет имени Д.И. Менделеева
Москва, Россия
tarasenko.m.a@muctr.ru

Тарасов Андрей Михайлович
Национальный исследовательский университет
«Московский институт электронной техники»
(МИЭТ)
Зеленоград, Россия
bloggger4@gmail.com

Таратайко Алексей Владимирович
Национальный исследовательский Томский
государственный университет
Томск, Россия
taratayko1997@mail.ru

Татаринова Татьяна Владимировна
Томский научный центр СО РАН
Томск, Россия
tanya070807@gmail.com

Тедеева Марина Анатольевна
Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова
Москва, Россия
maritedeeva@mail.ru

Терентьев Александр Олегович
Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН
Москва, Россия
terentev@ioc.ac.ru

Терещенко Андрей Александрович
Южный федеральный университет
Ростов-на-Дону, Россия
tereshch1@gmail.com

Тимофеев Константин Леонидович
Национальный исследовательский Томский государственный университет
Томск, Россия
kvintkl@gmail.com

Титова Марина Евгеньевна
Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II
Санкт-Петербург, Россия
marina-titova-2000@mail.ru

Титова Юлия Юрьевна
Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН
Иркутск, Россия
ytitova60@gmail.com

Тишков Александр Алексеевич
Астраханский государственный технический университет
Астрахань, Россия
tishkovastu@mail.ru

Ткаченко Илья Сергеевич
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Москва, Россия
i-t@timis.ru; timis@timis.ru

Ткаченко Сергей Николаевич
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Москва, Россия
i-t@timis.ru

Токранов Александр Александрович
ООО "СамараНИПИнефть"
Самара, Россия
fileona@mail.ru

Трифонов Александр Анатольевич
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН
Москва, Россия
trif@iomc.ras.ru

Трифонов Павел Игоревич
ООО "СИБУР-Инновации"
Казань, Россия
trifonovpi@innovation.sibur.ru

Тушканов Игорь Михайлович
ООО «Экострим»
Москва, Россия
i.tushkanov@ecostream.tech

Тыщенко Владимир Александрович
Самарский государственный технический университет
Самара, Россия
vladimir.al.tyshchenko@gmail.com

Уразов Хошим Хошимович
Институт химии нефти СО РАН
Томск, Россия
urazovhh@gmail.com

Урлуков Артём Сергеевич
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
aurlukov@mail.ru

Утенкова Татьяна Геннадьевна
Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II
Санкт-Петербург, Россия

Файрузов Данис Хасанович
ООО "Газпром переработка Благовещенск"
Свободный, Россия
gppb@amurgpz.ru

Фархадова Рагима Махмуд
Институт нефтехимических процессов имени академика Ю. Г. Мамедалиева
Баку, Азербайджан
rehime.ferhadova@mail.ru

Федоров Алексей Юрьевич
ЦКП "СКИФ"
Кольцово, Россия
afedorov@catalysis.ru

Федорова Валерия Евгеньевна
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
lerynchik1995@mail.ru

Федорова Евгения Дмитриевна
ООО "Газпромнефть-Каталитические системы"
Омск, Россия
Fedorova.ED@omsk.gazprom-neft.ru

Фёдорова Залия Амировна
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
sabirova@catalysis.ru

Филимонов Сергей Валентинович
ЗАО «Нижегородские сорбенты»
Нижний Новгород, Россия
filimonov@nsorbent.ru

Филиппов Алексей Александрович
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
philippov@catalysis.ru

Фукина Диана Георгиевна
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
Нижний Новгород, Россия
dianafuk@yandex.ru

Хабипов Руслан
Узбекский научно-исследовательский химико-фармацевтический институт
Ташкент, Узбекистан

Хайбуллин Серафим Владимирович
Российский университет дружбы народов
Москва, Россия
srphm@mail.ru

Хайрулин Сергей Рифович
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
sergk@catalysis.ru

Хамзин Юнир Азаматович
ООО "Газпромнефть - Промышленные инновации"
Санкт-Петербург, Россия
Yunirkh@bk.ru

Хан Виталий Валентинович
АО "СКТБ "Катализатор"
Новосибирск, Россия
info@katcom.ru

Харченко Надежда Алексеевна Алексеевна
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
n.kharchenko@g.nsu.ru

Хлебникова Татьяна Борисовна
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
khleb@catalysis.ru

Хорошева Софья Андреевна
ООО "Газпромнефть - Промышленные инновации"
Санкт-Петербург, Россия
sa.nevolina@inbox.ru

Хохлов Олег Валерьевич
ЗАО «Нижегородские сорбенты»
Нижний Новгород, Россия
hohlov@nsorbent.ru

Хромова Софья Михайловна
Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II
Санкт-Петербург, Россия

Хрусталев Виктор Николаевич
Российский университет дружбы народов
Москва, Россия
khrustalev-vn@rudn.ru

Худяков Максим Сергеевич
ООО "Газпромнефть-Каталитические системы"
Омск, Россия
Khudyakov.MS@omsk.gazprom-neft.ru

Цыганенко Алексей Алексеевич
Санкт-Петербургский государственный университет
Санкт-Петербург, Россия
atsyg@yandex.ru

Чемес Анастасия Александровна
Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова
Новочеркасск, Россия
nastaukuc1@mail.ru

Чепайкин Евгений Григорьевич
Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН
Черноголовка, Россия
echep@ism.ac.ru

Чепкасов Илья Васильевич
Сколковский институт науки и технологий (Сколтех)
Москва, Россия
I.Chepkasov@skoltech.ru

Черемисина Ольга Владимировна
Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II
Санкт-Петербург, Россия

Черенков Илья Александрович
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
cherenkov@catalysis.ru

Черепанова Ксения Сергеевна
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
cherepanovax1@gmail.com

Чернов Алексей Николаевич
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
anch@catalysis.ru

Черных Мария Владимировна
Национальный исследовательский Томский государственный университет
Томск, Россия
msadlivskaya@mail.ru

Чернышев Виктор Михайлович
Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова
Новочеркасск, Россия
chern13@yandex.ru

Четырин Игорь Анатольевич
ЦКП "СКИФ"
Новосибирск, Россия
chia@catalysis.ru

Чудакова Мария Владимировна
ООО "Газпромнефть - Промышленные инновации"
Санкт-Петербург, Россия
Chudakova.mv@gazprom-neft.ru

Чурков Дмитрий Викторович
ФГУП «СПО «Аналитприбор»
Смоленск, Россия
Dm_vik_smol@mail.ru

Шакиров Искандер Ильгизович
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Москва, Россия
sammy-power96@yandex.ru

Шаманаев Иван Владимирович
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
i.v.shamanaev@catalysis.ru

Шаманаева Ирина Алексеевна
ООО "СИБУР-Инновации"
Томск, Россия
ShamanaevaIA@innovation.sibur.ru

Шамсиев Равшан Сабитович
МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий
Москва, Россия
shamsiev.r@gmail.com

Шамсуллин Данил Фанзилевич
Казанский (приволжский) федеральный университет
Казань, Россия
Danil797001@mail.ru

Шанкин Антон Сергеевич
ООО "ФИЗЛАБПРИБОР"
Москва, Россия
anton@fizlabpribor.ru

Шариков Феликс Юрьевич
Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II
Санкт-Петербург, Россия

Шаркина Валентина Ивановна
ООО "НИАП-КАТАЛИЗАТОР"
Новомосковск, Россия
vesat@yandex.ru

Шелдаисов-Мещеряков Артем Анатольевич
ООО "Газпромнефть - Промышленные инновации"
Санкт-Петербург, Россия
SheldaisovMeshche.AA@gazprom-neft.ru

Шелепова Екатерина Владимировна
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
shev@catalysis.ru

Шелудько Павел Николаевич
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
Нижний Новгород, Россия
sheludko2014@yandex.ru

Шестакова Влада Сергеевна
Сколковский институт науки и технологий (Сколтех)
Москва, Россия
vladastay@gmail.com;
Vlada.Shestakova@skoltech.ru

Шестеркина Анастасия Алексеевна
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Москва, Россия
anastasiia.strelkova@mail.ru

Шешко Татьяна Федоровна
Российский университет дружбы народов
Москва, Россия
sheshko@bk.ru

Шибаев Александр Валерьевич
АО «Апатит»
Череповец, Россия
AVShibaev@phosagro.ru

Шивцов Данил Михайлович
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
danil@catalysis.ru

Шилина Марина Ильинична
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Москва, Россия
mish@kinet.chem.msu.ru

Шкуренок Виолетта Андреевна
Центр новых химических технологий ИК СО РАН
Омск, Россия
letter.89@mail.ru

Шляхтин Олег Александрович
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Москва, Россия
oleg@inorg.chem.msu.ru

Шубина Елена Николаевна
Донской государственный технический университет
Ростов-на-Дону, Россия
Elenapapina1995@mail.ru

Шуляка Светлана Евменовна
Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
Москва, Россия
shuliaka.s.e@muctr.ru

Шутилов Алексей Александрович
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
alshut@catalysis.ru

Шутилова Тамара Алексеевна
Средняя школа № 122
Новосибирск, Россия

Юданов Илья Валерьевич
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
yudanov@catalysis.ru

Юдина Елена Станиславовна
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
yudina@catalysis.ru

Юлдашев Норбек Худайназарович
Министерство энергетики Республики Узбекистан
Ташкент, Россия

Юнусов Рафик Рафаэльевич
АО «Электрокерамика»
Раменское, Россия
rry@eltehceram.ru

Юнусова Аниса Рафиковна
АО "СКТБ "Катализатор"
Новосибирск, Россия
yunusova@catalyst.su

Юрпалов Вячеслав Леонидович
Центр новых химических технологий ИК СО РАН Омск, Россия
yurpalovv@mail.ru

Юрпалова Дарья Владимировна
Центр новых химических технологий ИК СО РАН Омск, Россия
omsk-glyzdova@mail.ru

Яблокова Светлана Станиславовна
Центр новых химических технологий ИК СО РАН
Омск, Россия
yablokova@ihcp.ru

Яковенко Роман Евгеньевич
Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова
Новочеркасск, Россия
jakovenko39@gmail.com; jakovenko@lenta.ru

Яковлев Вадим Анатольевич
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
yakovlev@catalysis.ru

Яковлева Наталья Михайловна
Петрозаводский государственный университет
Петрозаводск, Россия
nmyakov@gmail.com

Яроцкий Сергей Викторович
НИЦ "Курчатовский институт"
Москва, Россия
yarotskys@gmail.com

Яшник Светлана Анатольевна
Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
yashnik@catalysis.ru

Акимов Александр Евгеньевич
United Catalyst Technologies
Нижнекамск, Россия

Арифуллина Алина Дамировна
АО «Электрокерамика»
Раменское, Россия
ada@eltehceram.ru

Болдушевский Роман Эдуардович
АО «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти»
Москва, Россия
BoldushevskijRE@vniinp.rosneft.ru

Бричкин Вячеслав Николаевич
Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II
Санкт-Петербург, Россия

Васильев Валентин Всеволодович
Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II
Санкт-Петербург, Россия

Герасимов Андрей Михайлович
Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II
Санкт-Петербург, Россия

Горчаков Вячеслав Владимирович
ООО НПП «Интор»
Новочеркасск, Россия
market@intor.ru

Долматов Сергей Владимирович
ООО «Салаватский катализаторный завод»
Салават, Россия
dolmatov@skatz.ru

Дорохов Сергей Николаевич
ООО НПФ «Балтийская Мануфактура»
Санкт-Петербург, Россия
bm@soli.ru

Дудина Татьяна Сергеевна
ПАО «КуйбышевАзот»
Тольятти, Россия
DudinaTS@kuazot.ru

Жадовский Иван Тарасович
Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II
Санкт-Петербург, Россия

Жмылев Виталий Павлович
United Catalyst Technologies
Нижнекамск, Россия

Зубкевич Сергей Вадимович
ООО «СИБУР»
Москва, Россия
zubkevichsv@sibur.ru

Иванилов Сергей Владимирович
АО «Омский каучук»
Омск, Россия
info.ok@titan-group.ru

Иващенко Анна Алексеевна
United Catalyst Technologies
Нижнекамск, Россия

Клейменов Андрей Владимирович
ПАО «Газпром нефть»
Санкт-Петербург, Россия
Kleymenov.av@gazprom-neft.ru

Князев Алексей Сергеевич
Томский государственный университет
Томск, Россия
decanchem@mail.tsu.ru

Мазлов Филипп Сергеевич
АНО «Инновационный инжиниринговый центр»
Москва, Россия
Philipp.Mazlov@innoeng.ru

Малышкин Александр Борисович
United Catalyst Technologies
Нижнекамск, Россия
info@united-catalyst.com

Назаренко Максим Юрьевич
Санкт-Петербургский горный университет
императрицы Екатерины II
Санкт-Петербург, Россия

Ордон Сергей Федорович
ООО «РУСАЛ ИТЦ»
Санкт-Петербург, Россия
Sergey.Ordon@rusal.com

Пасынков Сергей Германович
ООО «НКЦ «ЛАБТЕСТ»
Москва, Россия

Перина Анастасия Ивановна
Санкт-Петербургский горный университет
императрицы Екатерины II
Санкт-Петербург, Россия

Поплавский Александр Вячеславович
United Catalyst Technologies
Нижнекамск, Россия

Потолоков Вячеслав Николаевич
United Catalyst Technologies
Нижнекамск, Россия

Путенихин Игорь Олегович
United Catalyst Technologies
Нижнекамск, Россия

Рубанов Антон Евгеньевич
ООО «Салаватский катализаторный завод»
Салават, Россия
mail@skatz.ru

Сайфулина Луиза Фаридовна
ООО «Салаватский катализаторный завод»
Салават, Россия
mail@skatz.ru

Сенюта Александр Сергеевич
ООО «РУСАЛ ИТЦ»
Санкт-Петербург, Россия
Aleksandr.Senyuta@rusal.com

Сергеев Василий Валерьевич
Санкт-Петербургский горный университет
императрицы Екатерины II
Санкт-Петербург, Россия

Смирнов Андрей Андреевич
ООО «РУСАЛ ИТЦ»
Санкт-Петербург, Россия
Andrey.Smirnov4@rusal.com

Сомов Вадим Евсеевич
ООО «КИНЕФ»
Кириши, Россия
kinef@kinef.ru

Сутягинский Михаил Александрович
АО «ГК «Титан»
Омск, Россия
post@titan-group.ru

Тригуб Александр Леонидович
НИЦ «Курчатовский институт»
Москва, Россия
alexander.trigub@gmail.com

Тугова Анастасия Евгеньевна
ЧУ СЦ «ВНИИГАЗ - Сертификат»
Развилка, Московская обл., Россия

Усольцев Владимир Валерьевич
ООО «Салаватский катализаторный завод»
Салават, Россия
uvv@skatz.ru

Храпичева Юлия Андреевна
ПАО «КуйбышевАзот»
Тольятти, Россия
KhrapichevaYA@kuazot.ru

Цыгикал Анна Юрьевна
ООО «Метадинеа»
Орехово-Зуево, Россия

Чембулаев Александр Николаевич
ООО «Газпромнефть-Каталитические системы»
Омск, Россия
gpn-cs@omsk.gazprom-neft.ru

Чернышев Константин Игоревич
ООО «Салаватский катализаторный завод»
Салават, Россия
chernyshev@skatz.ru

Эман Ксения Владимировна
ООО «Диаэм»
Новосибирск, Россия
keman@dia-m.ru

Юлгушев Шамиль Рюстямович
Министерство промышленности и торговли
Российской Федерации
Москва, Россия

СОДЕРЖАНИЕ

Пленарные лекции 9

ПЛ-1
Недзвецкий М.Ю.
Научно-технические вызовы глубокой переработки природного газа 11

ПЛ-2
Оганов А.Р.
Предсказание структуры наночастиц и поверхностей кристаллов: на пути к теоретическому дизайну катализаторов 12

ПЛ-3
Карасик А.А.
Новые тенденции в развитии гомогенного металлокомплексного катализа 13

ПЛ-4
Варфоломеев С.Д.
Каталитические процессы в нейронных системах. Молекулярные основы интеллекта 15

ПЛ-5
Снытников П.В.
Топливные процессоры и электрохимические генераторы на базе топливных элементов: от лабораторных разработок до опытного производства 16

Ключевые лекции 19

КЛ-1
Салахов И.И.
Современные тенденции развития полиолефиновой промышленности 21

КЛ-2
Бухтияров А.В., Панафидин М.А., Машковский И.С., Зубавичус Я.В., Просвирин И.П., Бухтияров В.И., Стахеев А.Ю.
Адсорбционно-индуцированная сегрегация как способ управления составом поверхности и свойствами биметаллических катализаторов 22

КЛ-3
Гуда А.А., Арзуманян А.В., Горбунов Д.Н., Чапек С.В., Терещенко А.А., Загребаев А.Д., Махмуд Эид, Солдатов А.В.
In situ диагностика химических реакций в микрофлюидных системах 23

КЛ-4
Хрусталев В.Н.
Искусство в химии: необычные полиядерные силсесквиоксановые комплексы переходных металлов как потенциальные катализаторы важных химических реакций 25

КЛ-5
Потапенко О.В., Бобкова Т.В., Доронин В.П., Кобзарь Е.О., Дмитриев К.И.
Добавки к катализаторам крекинга для снижения выбросов токсичных газов 27

КЛ-6
Селихов А.Н., Богачёв М.А., Кошелев И.В., Трифонов А.А.
Комплексы s- и f-элементов в активации связей C=C и C-H 29

КЛ-7
Терентьев А.О.
Пероксильные, N-оксильные, алкильные и сульфонильные радикалы в реакциях окислительного сочетания 30

КЛ-8
Глотов А.П.
Наноархитектоника алюмосиликатных материалов как основа стратегии создания катализаторов 31

КЛ-9
Смирнова Н.В.
Фото (электро)каталитически активные материалы на основе оксидов переходных металлов: электрохимический синтез и приложения 33

Устные доклады 35

Секция 1: Физико- химические основы катализа 35

УД-1-1
Каичев В.В., Винокуров З.С., Сараев А.А., Лалетина С.С., Юданов И.В.
Влияние растворенного углерода на активацию метана на палладии 37

УД-1-2
Гришин М.В., Гатин А.К., Дохликова Н.В., Игнатьева П.К., Озерин С.А., Руденко Е.И., Сарвадий С.Ю., Тастайбек Д., Харитонов В.А.
Адсорбция на наночастицах металлов, нанесенных на графит 39

УД-1-3
Панафидин М.А., Бухтияров А.В., Просвирин И.П., Четырин И.А., Смирнова Н.С., Марков П.В., Баева Г.Н., Машковский И.С., Брагина Г.О., Rameshan C., Герасимов Е.Ю., Зубавичус Я.В., Бухтияров В.И., Стахеев А.Ю.
Эффекты адсорбционно-индуцированной сегрегации как инструмент управления составом поверхности биметаллических PdIn катализаторов 41

УД-1-4
Чепкасов И.В., Квашнин А.Г.
Структурная настройка адсорбционных свойств биметаллических наночастиц 43

УД-1-5
Четырин И.А., Бухтияров А.В., Седельников Н.С., Панафидин М.А., Просвирин И.П., Смирнова Н.С., Машковский И.С., Стахеев А.Ю., Зубавичус Я.В., Бухтияров В.И.
Изучение эффекта адсорбционно-индуцированной сегрегации как инструмента контроля состава поверхности и каталитических свойств Pd-Ag/Al_2O_3 катализаторов 44

УД-1-6
Проценко Б.О., Гуда С.А., Какучи Ю., Солдатов А.В., Сафонова О.В., Коперет К.К., Гуда А.А.
Малые экспериментальные библиотеки XAS- спектров и машинное обучение для исследования активных центров катализаторов в ходе реакции 46

УД-1-7
Слинько М.М., Семендяева Н.Л., Макеев А.Г., Бычков В.Ю.
Математическое моделирование сложных колебаний в реакции окисления этилена на Ni 48

УД-1-8
Краснякова Т.В., Никитенко Д.В., Митченко С.А.
Кросс-электрофильное $C(sp^2)$-$C(sp^3)$ сочетание в системе Pt^{II}-NaI-ацетон: хемоселективность, интермедиаты и механизм реакции 50

УД-1-9
Гаврилова Н.Н., Скудин В.В., Сапунов В.Н.
Интенсификация и равновесие в углекислотной конверсии метана на мембранных катализаторах 52

УД-1-10
Юрпалов В.Л., Карпова Т.Р., Лавренов А.В., Моисеенко М.А.
Формирование активных центров Mo- и NiMo- содержащих катализаторов превращения легких алкенов по данным ex situ ЭПР-спектроскопии 54

УД-1-11
Булгаков А.Н., Краснякова И.О., Гуда А.А., Митченко С.А., Краснякова Т.В., Солдатов А.В.
Микрофлюидный синтез винил йодида 56

УД-1-12
Богдан Т.В., Ивакин Ю.Д., Коклин А.Е., Мащенко Н.В., Богдан В.И.
Фазовая динамика станнатов щелочноземельных металлов в альдольно- кротоновой конденсации ацетона 58

УД-1-13
Чернышев В.М., Пасюков Д.В., Черненко А.Ю., Шевченко М.А., Анаников В.П.
Новые гетероатом-функционализированные NHC лиганды в металлокомплексном катализе реакций кросс-сочетания 60

УД-1-14
Арзуманов С.С., Габриенко А.А., Степанов А.Г.
Механизмы активации легких алканов на металл-модифицированных цеолитах по данным мониторинга водородного H/D обмена методом ^{1}H ЯМР ВМУ in situ 62

УД-1-15
Васютин П.Р., Гордиенко Ю.А., Синев М.Ю., Лагунова Е.А.
Синтез, структура и каталитические свойства $Ca_xLa_{1-x}AlO_3$ в процессах высокотемпературного селективного окисления алканов C_1-C_3 64

УД-1-16
Габриенко А.А., Яшник С.А., Степанов А.Г.
Механизм превращения метана в метанол на цеолите Cu^{2+}/H-ZSM-5 66

УД-1-17
Лащинская З.Н., Габриенко А.А., Просвирин И.П., Степанов А.Г.
Механизм превращения пропилена на цеолите Ag/H-ZSM-5 68

УД-1-18
Цыганенко А.А.
Успехи ИК-спектроскопии поверхности катализаторов 70

УД-1-19
Сатикова Е.А., Шергин Я.В., Шеляпина М.Г., Цыганенко А.А.
Характеризация цеолитов по ИК-спектрам адсорбированного CO 71

УД-1-20
Селиванова А.В., Сараев А.А., Каичев В.В., Бухтияров В.И.
***Operando* исследование селективного окисления метанола в формальдегид на серебре методом PM-IRRAS** 73

УД-1-21
Локтева Е.С., Хачатрян Э.Г., Маслаков К.И., Голубина Е.В., Максимов С.В.
Палладиевые катализаторы в гидродехлорировании диклофенака: влияние текстуры носителя и его модификации диоксидом циркония 75

УД-1-22
Новиков И.В., Хабушев Э.М., Рогов Ю.П., Красников Д.В., Насибулин А.Г.
Особенности активации и дезактивация катализатора синтеза углеродных нанотрубок в реакторах аэрозольного CVD 78

УД-1-23
Грязнов К.О., Синева Л.В., Асалиева Е.Ю., Митберг Э.Б., Мордкович В.З.
Низкотемпературная активация промышленных кобальт-цеолитных катализаторов синтеза Фишера–Тропша 79

УД-1-24
Еуров Д.А., Курдюков Д.А., Шилина М.И., Удалова О.В., Веселов Г.Б., Ведягин А.А., Ростовщикова Т.Н.
Синтетический опал как носитель для платиносодержащих катализаторов окисления CO 81

УД-1-25
Фёдорова З.А., Борисов В.А., Герасимов Е.Ю., Пахарукова В.П., Шляпин Д.А., Снытников П.В.
Никель и кобальт содержащие катализаторы на основе слоистых двойных гидроксидов для процесса разложения аммиака 83

УД-1-26
Подъячева О.Ю., Коробова А.Н., Яшник С.А., Свинцицкий Д.А., Стонкус О.А., Соболев В.И., Хайрулин С.Р., Пармон В.Н.
Эффективное получение водорода из муравьиной кислоты на нанесенном палладиевом катализаторе: влияние носителя 85

УД-1-27
Ростовщикова Т.Н., Шилина М.И., Кротова И.Н., Гуревич С.А., Явсин Д.А., Удалова О.В., Веселов Г.Б., Ведягин А.А.
Pd и Pt катализаторы с пониженным содержанием металлов для полного и селективного окисления CO 87

УД-1-28
Блинов Е.Д., Водянкина О.В., Ежов Д.М.
Детализация механизма реакции SCR-CO на OMS-2 катализаторах, модифицированных переходными металлами, методом ИК-спектроскопии in situ 89

УД-1-29
Геворгян К.П., Анисимов А.В.
Окислительное обессеривание углеводородных фракций гипохлоритом натрия в присутствии гетерогенных катализаторов 91

УД-1-30
Голубина Е.В., Шишковская К.И., Исайкина О.Я., Маслаков К.И., Локтева Е.С.
Строение и каталитическая активность композитов металл-углерод, полученных пиролизом древесных опилок и рисовой шелухи 93

УД-1-31
Черных М.В., Грабченко М.В., Савельева А.С., Таратайко А.В., Михеева Н.Н., Мамонтов Г.В.
Роль взаимодействия металл-носитель в нанесённых Ag-содержащих катализаторах окислительных и восстановительных процессов 95

УД-1-32
Абдуллина А.А., Базаров В.В., Ханов Н.Т., Сулейманов Н.М.
Синтез и исследование композитных каталитических материалов на основе пористого германия и наночастиц никеля для электродов электрохимических источников тока 97

УД-1-33
Свинцицкий Д.А., Соковиков Н.А., Квасова Е.С., Метальникова В.М., Черепанова С.В., Кардаш Т.Ю., Славинская Е.М., Боронин А.И.
Применение смешанных оксидов со структурой типа делафоссит/креднерит для реакций каталитического окисления 99

УД-1-34
Барахоева К.А., Песцов О.С., Аминев Т.Р., Цыганенко А.А.
ИК-спектроскопическое исследование адсорбции азидоводородной кислоты HN_3 на оксидных адсорбентах 101

УД-1-35
Котов А.В., Водянкина О.В.
Квантово-химическое исследование механизма изомеризации дигидроксиацетона на Sn/Ti модифицированном UiO-66 103

УД-1-36
Вутолкина А.В., Мустакимова Е.А., Максимов А.Л., Караханов Э.А.
Дисперсные катализаторы на основе сульфидов переходных металлов в облагораживании обводненного сырья в условиях реакции водяного газа 105

УД-1-37
Пичугина Д.А., Бандурист П.С.
Активация метана на оксидных медно- никелевых кластерах: квантово-химическое исследование.....107

УД-1-38
Шамсиев Р.С., Флид В.Р.
DFT моделирование механизмов реакций гидрирования и изомеризации норборненовых производных на поверхности палладия.....109

УД-1-39
Юданов И.В., Лалетина С.С., Маматкулов М.И.
Исследование структуры и свойств наноразмерных (би)металлических катализаторов методом функционала плотности.....111

УД-1-40
Михайлов В.А.
Молекулярное строение бис-имидазолиевых катализаторов и надмолекулярная организация в объеме и на поверхности раздела.....112

Секция 2. Технологии производства катализаторов.....114

УД-2-1
Нецкина О.В., Комова О.В., Симагина В.И.
Гидридный синтез наноразмерных частиц металлов как активного компонента катализаторов.....114

УД-2-2
Осман М.И., Дифеко Т.Д., Максимов В.В., Попов М.В., Репьёв Н.А., Никульшин П.А., Можаев А.В., Коган В.М.
Динамические эффекты при формировании активной фазы гетерогенных катализаторов на основе нанесенных сульфидов переходных металлов.....116

УД-2-3
Пархомчук Е.В., Лысиков А.И., Бабина К.А., Воробьева Е.Е., Полухин А.В., Вдовиченко В.А., Малькович Е.В., Селезнева Д.А.
Темплатный метод приготовления алюмооксидных носителей для каталитических процессов конверсии макромолекул.....118

УД-2-4
Макова А.С., Кустов Л.М., Тимофеева М.Н., Тер-Акопян М.Н.
Применение СВЧ-излучения для синтеза цеолита со структурой феррьерит.....120

УД-2-5
Пахомов Н.А., Торлопов И.И., Колесник Е.А.
Регидратация аморфных алюмооксидных фаз как стадия получения алюмооксидных носителей и катализаторов на их основе.....122

УД-2-6
Бельская О.Б.
Развитие механохимического метода синтеза слоистых двойных гидроксидов, перспективного для получения катализаторов.....124

УД-2-7
Худяков М.С., Гизетдинова А.Ф. Федорова Е.Д., Миронова И.В., Короткова Н.В., Поляков Н.А.
Оценка реактивации NiMo катализаторов гидроочистки с использованием современной 16-реакторной установки 126

УД-2-8
Брагина А.А., Бабина К.А., Пархомчук Е.В.
Парофазная кристаллизация: синтез наноразмерных цеолитных материалов 128

УД-2-9
Добрынкин Н.М., Батыгина М.В., Носков А.С.
Синтез бемита и байерита гидротермальным гидролизом гексагидрата хлорида алюминия в водных растворах и в твердой фазе 130

УД-2-10
Родина В.О., Булавченко О.А., Кругляков В.Ю., Коренев В.В., Абрамов А.Г., Рувинский П.С., Яковлев В.А.
Исследование процесса получения высокочистого оксида алюминия нитратно-аммиачным способом из тригидрата глинозема 132

УД-2-11
Артюшевский Д.И.
Модифицированные алюмооксидные носители для катализаторов процесса гидроочистки прямогонных дизельных фракций 134

УД-2-12
Елисеев О.Л., Мазурова К.М., Ставицкая А.В.
Галлуазит — природный материал для «нанореакторов» синтеза Фишера–Тропша 136

УД-2-14
Гутерман В.Е., Паперж К.О., Герасимова И.А., Даниленко М.В., Канцыпа И.В.
Платиноуглеродные электрокатализаторы на основе моноразмерных наночастиц для водородо-воздушных топливных элементов: синтез как наука, микроструктура, свойства 137

УД-2-15
Димиев А.М., Прыткова А.В., Хайруллин А.Р.
Катализаторы на основе бумаги из сплетенных углеродных нанотрубок 139

УД-2-16
Деревщиков В.С., Кузнецов В.Л., Аллерборн И.Ф., Сукнев А.П., Мосеенков С.И.
Катализаторы метанирования CO_2 на основе никеля, оксида церия и углеродных нанотрубок 141

УД-2-17
Иванов А.С., Сухов А.В., Никитин М.М., Сафонов М.С., Яхваров Д.Г.
Электрохимический синтез и каталитические свойства 2-этилгексаноата хрома (III) – прекатализатора процесса гомогенной тримеризации этилена 143

УД-2-18
Сукнёв А.П., Доровских С.И., Корецкая Т.П., Викулова Е.С., Деревщиков В.С.
Глубокое окисление метана на Pd-стекловолокнистых катализаторах, приготовленных методом CVD 145

УД-2-19
Шляхтин О.А., Малышев С.А., Тимофеев Г.М., Мазо Г.Н.
Восстановление сложных оксидов как метод синтеза металл-оксидных катализаторов 147

УД-2-20
Юрпалова Д.В., Просвирин И.П., Бухтияров А.В., Винокуров З.С., Тренихин М.В., Герасимов Е.Ю.
Новые биметаллические Pd-Mn катализаторы получения этилена гидрированием ацетилена .. 149

УД-2-21
Исупова Л.А., Иванова Ю.А., Герасимов Е.Ю., Просвирин И.П.
Влияние природы и содержания 3d катионов на активность $LaFe_{1-x}Me_xO_3$ (Me=Mn, Co, Ni) перовскитов в реакции разложения закиси азота 151

УД-2-22
Яшник С.А., Сальников А.В.
Дизельный окислительный катализатор с пониженным содержанием Pt-металлов: синергизм каталитического действия «MnOx – Pt» и «Pd – Pt» 153

УД-2-23
Насуллаев Х.А., Гуломов Ш.Т., Юнусов М.П., Джалалова Ш.Б., Мустафоев Б.Ж., Абдурахманова И.С., Турдиева Д.П.
Разработка технологии производства адсорбентов на основе промышленных отходов для очистки водородсодержащих газов риформинга 155

УД-2-24
Курмашов П.Б., Гудыма Т.С., Баннов А.Г.
Реализация технологии переработки ПНГ на Ni-Cu катализаторах синтезированных методом «горения раствора» 156

Секция 3: Промышленные катализаторы и каталитические процессы 158

УД-3-1
Адонин Н.Ю., Приходько С.А.
Ионные жидкости: получение, свойства, применение в катализе и смежных областях 158

УД-3-2
Барабанов А.А., Гаркуль А.С., Мацько М.А., Захаров В.А.
Исследование сополимеризации пропилена с этиленом на нанесенных титан-магниевых катализаторах с различной текстурой и различным составом стереорегулирующего компонента 160

УД-3-3
Баулин А.А.
Разработка и внедрение эффективных нанесенных оксиднохромовых катализаторов для производства ПЭВП 161

УД-3-4
Мацько М.А., Захаров В.А.
Неоднородность активных центров в реакциях переноса полимерной цепи при полимеризации олефинов на полицентровых нанесенных катализаторах Циглера-Натта 163

УД-3-5
Редина Е.А., Архипова Н.Ю., Кириченко О.А.
Гидрирование и гидроаминирование: классические реакции в неклассическом исполнении ... 164

УД-3-6
Сидоренко А.Ю., Курбан Ю.М., Ильина И.В., Ли-Жуланов Н.С., Патрушева О.С., Ахо А., Волчо К.П., Салахутдинов Н.Ф., Мурзин Д.Ю., Агабеков В.Е.
Каталитическая конденсация α-пинена с формальдегидом 166

УД-3-7
Лавров К.В., Новиков А.Д., Яненко А.С.
Промышленные биокаталитические платформы для органических синтезов 168

УД-3-8
Носков А.С.
Цифровое моделирование гидропроцессов нефтепереработки 169

УД-3-9
Губайдуллин И.М., Язовцева О.С.
Суперкомпьютерное моделирование выжига коксовых отложений из цилиндрического зерна катализатора гидроочистки 171

УД-3-10
Пай З.П., Жижина Е.Г., Хлебникова Т.Б., Адонин Н.Ю.
Перспективные каталитические процессы получения малотоннажных химических продуктов 173

УД-3-11
Хлебникова Т.Б., Пай З.П., Приходько И.Ю., Бердникова П.В.
Катализаторы на основе пероксовольфраматов для мало- и среднетоннажных процессов органического синтеза 175

УД-3-12
Дураков С.А., Шлома Д.И., Пичкунов Н., Сенин А.А., Травкина О.С., Кутепов Б.И., Флид В.Р.
Каталитическое арилирование напряженных карбоциклических структур норборненового ряда на цеолитных и алюмосиликатных катализаторах 177

УД-3-13
Сальников В.С.
Определение серосодержащих соединений в УВ-матрицах 179

УД-3-14
Бокарев Д.А., Канаев С.А., Брагина Г.О., Баева Г. Н., Стахеев А.Ю.
Высокоэффективные «бифункциональные» катализаторы озон-каталитического окисления летучих органических соединений 181

УД-3-15
Смоликов М.Д., Шкуренок В.А., Яблокова С.С., Казанцев К.В., Лавренов А.В.
Влияние баланса между кислотными и металлическими центрами в реакции изомеризации C_5-C_6 и C_7 углеводородов на бифункциональных катализаторах Pt(Pd)/SZ и Pt(Pd)/WZ. Новый взгляд на механизм реакции гидроизомеризации на бифункциональных катализаторах 183

УД-3-16
Машковский И.С., Марков П.В., Баева Г.Н., Ваулина А.Е., Смирнова Н.С., Мельников Д.П., Стахеев А.Ю.
Эффективность «корочковых» катализаторов PdM/Al_2O_3 (M = Ag, Au) с изолированными Pd_1 центрами в селективном гидрировании ацетилена 185

УД-3-17
Митченко С.А., Краснякова Т.В., Никитенко Д.В., Кобец К.Д.
Хлоридные комплексы палладия в катализе гидрохлорирования ацетилена: стереоселективность и механизмы реакции 187

УД-3-18
Саланов А.Н., Серкова А.Н., Жирнова А.С., Исупова Л.А.
Каталитическая коррозия промышленных платиноидных сеток в процессе высокотемпературного окисления аммиака воздухом 189

УД-3-19
Матус Е.В., Сальников А.В., Тайлаков О.В., Хайрулин С.Р.
Каталитическая переработка угольного метана в водородсодержащий газ 191

УД-3-20
Волик А.В., Яковенко Р.Е., Салиев А.Н., Савостьянов А.П., Краснякова Т.В., Митченко С.А.
Исследование кобальтовых катализаторов в реакции разложения аммиака 193

УД-3-21
Костюченко В.В., Лавров С.Г., Сайфуллин Р.А., Половинкин М.А., Синицын С.А., Гаврилов Ю.В., Ванчурин В.И., Маслов Н.С.
Разработка катализатора для получения формальдегида из метанола 195

УД-3-22
Иванова Ю.А., Павлова С.Н., Нартова А.В., Исупова Л.А., Горкуша А.С., Цыбуля С.В.
Окислительная конденсация метана на катализаторах Ruddlesden-Popper $Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$ 197

УД-3-23
Локтев А.С., Дедов А.Г.
Кобальт-самариевые оксидные системы - новые эффективные катализаторы кислородной и углекислотной конверсии метана в синтез-газ 199

УД-3-24
Федорова В.Е., Смаль Е.А., Валеев К.Р., Хассан А., Симонов М.Н.
Изучение реакции углекислотной конверсии метана в режиме химического циклирования с использованием никельсодержащих катализаторов на основе модифицированных оксидов церия-циркония 201

УД-3-25
Дадаходжаев А.Т., Турабджанов С.М.
О разработке технологии и производства катализаторов синтез – газа и аммиака в Узбекистане 203

УД-3-26
Восмериков А.В., Терентьев А.И., Барбашин Я.Е., Хлытин А.Л., Восмерикова Л.Н.
Катализаторы на основе элементоалюмосиликатов для облагораживания нефтяных фракций 205

УД-3-27
Борецкая А.В., Ламберов А.А.
Применение промышленных гидроксидов алюминия для получения катализаторов кислотного типа 207

УД-3-28
Ечевский Г.В.
Усовершенствованная инновационная технология БИЦИКЛАР 209

УД-3-29
Дик П.П., Голубев И.С., Климов О.В., Казаков М.О., Носков А.С.
Влияние содержания цеолита Y и его кислотности на каталитические характеристики катализаторов первой стадии гидрокрекинга 211

УД-3-30
Свириденко Н.Н., Уразов Х.Х., Акимов А.С., Свириденко Ю.А., Певнева Г.С., Восмериков А.В.
Крекинг тяжелых нефтей в присутствии аморфных алюмосиликатов модифицированных NiCrWC 213

УД-3-31
Гусева А.И., Пимерзин А.А., Глотов А.П., Вишневская А.Л.
Исследование динамики дезактивации соединениями азота цеолитсодержащих катализаторов изодепарафинизации без благородных металлов 215

УД-3-32
Ватутина Ю.В., Надеина К.А., Саломатина А.А., Мухачёва П.П., Данилова И.Г., Дик П.П., Ларина Т.В., Авдеенко Е.А., Климов О.В., Носков А.С.
Исследование влияния добавки силикагеля на свойства CoMo-катализаторов гидроочистки бензина каталитического крекинга 217

УД-3-33
Ткаченко И.С., Ткаченко С.Н.
Каталитическое разрушение озона в детекторном блоке газовых систем ATLAS Большого адронного коллайдера. Ксенон 219

УД-3-34
Мамаев А.В., Мирошниченко Д.А., Аршинов И.С.
Пилотирование процесса получения серы с использованием новых промотированных алюмооксидных катализаторов процесса Клауса 221

УД-3-35
Юртаева А.С., Изоитко А.И., Ковеза В.А., Потапенко О.В.
Влияние катионного состава цеолита ZSM-5 на крекинг высокосернистого углеводородного сырья 222

УД-3-36
Власов М.И., Матвеев Р.А., Зайков Ю.П., Мочалов Ю.С.
Разработка подходов к очистке аргона с использованием регенерируемых цеолитов и электрохимического кислородного насоса для задач пирохимической технологии переработки ОЯТ 224

УД-3-37
Сиднев В.Б., Качалов Д.В., Кужин А.В., Рубец А.И., Шуткин А.С.
Разработка эффективного катализатора дегидрирования алкилароматических углеводородов 226

УД-3-38
Бурмистров Д.А.
Универсальная пилотная установка для испытания катализаторов гидроочистки и гидрокрекинга 228

УД-3-39
Сафронов С.Ю., Голинский Д.В., Костюк Е.В., Джикия О.В., Белый М.А.
Опыт использования отечественного программного обеспечения «МиР ПиА Процесс+» для моделирования технологических процессов 230

Секция 4: Перспективные катализаторы и каталитические процессы 232

УД-4-1
Куренкова А.Ю., Сараев А.А., Васильченко Д.Б., Потапенко К.О., Козлова Е.А.
Конверсия оксидов углерода на полупроводниковых фотокатализаторах под действием солнечного света 232

УД-4-2
Дудкин С.В., Поливановская Д.А., Белова С.А., Бирин К.П., Цивадзе А.Ю., Волошин Я.З.
Фталоцианинатоклатрохелаты 3d металлов – эффективные катализаторы реакций окисления и фотоокисления 234

УД-4-3
Куренкова А.Ю., Харина С.Н[1], Сараев А.А., Козлова Е.А.
Фотокатализаторы на основе g-C_3N_4/TiO_2 для получения синтетических видов топлива под действием солнечного света 235

УД-4-4
Реутова О.А., Фахрутдинова Е.Д., Водянкина О.В., Светличный В.А.
Диспергирование НЧ CuO_x на поверхности темного TiO_2 для повышения фотокаталитической активности в реакции получения водорода 237

УД-4-5
Саломатина Е.В., Зайцев С.Д., Смирнова Л.А.
Наноструктурированный диоксид титана в полимерных матрицах как эффективный фотокатализатор для самоочищающихся покрытий 239

УД-4-6
Паперж К.О., Гутерман В.Е.
Методы управления морфологией, активностью и устойчивостью к деградации Pt/C катализаторов 240

УД-4-7
Селищев Д.С., Фазлиев Т.Р., Лебедева М.В., Мальцева Н.В., Мосеенков С.И., Першин А.А., Козлов Д.В.
Перспективные методы получения пероксида водорода для использования в области энергетики и защиты окружающей среды 242

УД-4-8
Капустин В.М., Чернышева Е.А.
Новые возможности катализаторов нефтепереработки России в условиях научно-экономических санкций 244

УД-4-9
Лопатин С., Загоруйко А.
Исследование интенсивности массообмена в структурированных микроволокнистых катализаторах методом гидродинамического моделирования 246

УД-4-10
Гаврилова Н.Н., Мячина М.А., Скудин В.В.
Новые требования к архитектуре и структуре мембранных катализаторов для интенсификации химических реакций 248

УД-4-11
Филиппов А.А., Нестеров Н.С., Насохов Д.Е., Мартьянов О.Н.
Биметаллические никельсодержащие катализаторы в безводородном гидрировании ароматических соединений 250

УД-4-12
Шаманаев И.В., Власова Е.Н., Цаплин Д.Е., Пахарукова В.П., Герасимов Е.Ю., Яковлев И.В., Федоров А.Ю., Максимов А.Л., Бухтиярова Г.А.
Ni-фосфидные катализаторы на композитных Al_2O_3-цеолит носителях для процесса гидроконверсии метилпальмитата 252

УД-4-13
Путаненко П.К., Дорофеева Н.В., Мухнурова Ю.А., Сергеев В.А., Водянкина О.В.
Катализаторы Ni/$LaCeO_x$ для углекислотной конверсии метана: влияние модифицирующей добавки Y_2O_3 254

УД-4-14
Водянкина О.В., Фахрутдинова Е.Д., Реутова О.А., Харламова Т.С., Торбина В.В., Светличный В.А.
Применение материалов, генерируемых импульсной лазерной абляцией, как катализаторов для окислительных и фотоокислительных процессов 256

УД-4-15
Волошин Я.З., Дудкин С.В., Бузник В.М., Дедов А.Г.
Моноатомные клатрохелатные катализаторы и гибридные органо-неорганические каталитические материалы на их основе для получения высокочистого водорода, синтез-газа и ряда важных продуктов современной химической технологии 258

УД-4-16
Курмашов П.Б., Гудыма Т.С., Баннов А.Г.
Регрессионный анализ в синтезе горением Ni/Al_2O_3 катализаторов для разложения метана с использованием лимонной кислоты в качестве топлива 260

УД-4-17
Гуревич С.А., Явсин Д.А., Ростовщикова Т.Н.
Формирование и свойства катализаторов на основе аморфных металлических наночастиц 262

УД-4-18
Иванова А.А., Красилин А.А., Кустов Л.М., Томкович М.В., Храпова Е.К., Шувалова Е.В.
Металл-силикатные композиты на основе наносвитков состава ($Mg_{1-x}Me_x)_3Si_2O_5(OH)_4$ (*Me* = Ni, Co) в качестве катализаторов гидрирования фенилацетилена 264

УД-4-19
Крылов И.Б., Будников А.С., Лопатьева Е.Р., Лапшин Д.А., Шевченко М.И., Монин Ф.К., Терентьев А.О.
Редокс-органокатализ *N*-гидроксиимидами в органическом синтезе 266

УД-4-20
Матиева З.М., Снатенкова Ю.М., Колесниченко Н.В.
Одностадийный синтез углеводородов бензинового ряда из CO_2 и H_2 267

УД-4-21
Мишаков И.В., Бауман Ю.И., Шубин Ю.В., Первиков А.В., Афонникова С.Д., Попов А.А., Шивцов Д.М., Потылицына А.Р., Веселов Г.Б., Пустовалов А.В., Озерова А.М., Володин А.М.
Синтез и исследование многокомпонентных сплавов в качестве катализаторов для получения углеродных нановолокон и металл-углеродных композитов 269

УД-4-22
Мишаков И.В., Бауман Ю.И., Шивцов Д.М., Веселов Г.Б., Афонникова С.Д., Потылицина А.Р., Бакланов А.А., Хохлов О.В., Лукьяненко Э.А., Семенихин В.А., Ведягин А.А., Новиков А.А., Филимонов С.В.
Разработка промышленных катализаторов пиролиза углеводородов 271

УД-4-23
Иванцов М.И., Любавина В.В., Куликова М.В.
Новые Me/C катализаторы получения водорода разложением метана 273

УД-4-24
Пинаева Л.Г., Бельская О.Б., Садовская Е.М., Просвирин И.П., Петров Р.В., Лихолобов В.А., Носков А.С.
Превращение CH_4 в C_2-C_3 углеводороды на Pt/MgAlOx катализаторах в циклическом режиме .. 275

УД-4-25
Кустов А.Л.
Возможности вовлечения CO_2 в каталитические реакции с целью получения ценных продуктов.....277

УД-4-26
Бородина Е.М., Ахмина П.В., Скворцова Л.Г., Крючкова Т.А., Шешко Т.Ф., Чередниченко А.Г.
Вовлечение CO_2 в каталитические реакции получения легких олефинов в присутствии Gd-Fe-Co перовскитоподобных сложных оксидов 279

УД-4-27
Яковлев В.А., Алексеева М.В., Кукушкин Р.Г., Селищева С.А., Дубинин Ю.В.
Каталитические подходы по переработке растительной биомассы.....281

УД-4-28
Наранов Е.Р., Садовников А.А., Арапова О.В., Дементьев К.И., Арзуманян А.В., Максимов А.Л.
Разработка схемы каталитического превращения бионефти в ценные химические соединения 283

УД-4-29
Понаморева О.Н., Трубицина Л.И., Алферов С.В., Абдуллатыпов А.В., Трубицин И.В., Леонтьевский А.А.
Медьсодержащие оксидазы актинобактерий и архей: поиск стабильных ферментов и перспективы их применения в биоэлектрокатализе.....285

УД-4-30
Перминова Л.В., Коваленко Г.А..
Гетерогенные биокатализаторы для ключевых стадий глубокой переработки растительного сырья в ценные рыночные продукты 287

УД-4-31
Gupta J., Конышева Е.Ю., Papadikis K.
Эффективность Ca-содержащих оксидных катализаторов для конверсии биомассы методом быстрого пиролиза.....289

УД-4-32
Селищева С.А., Сумина А.А., Булавченко О.А., Соснина В.М., Яковлев В.А.
Селективное гидрирование фурфурола до фурфурилового спирта в паро- и жидкофазном режимах 290

УД-4-33
Заикина О.О., Алексеева М.В., Кукушкин Р.Г., Ковалевская К.С., Булавченко О.А., Казаков М.О., Ревякин М.Е., Яковлев В.А.
Каталитическая гидроконверсия продуктов пиролиза иловых осадков коммунальных очистных сооружений в присутствии MoNiN/γ-Al_2O_3 и MoNiS/P-γ-Al_2O_3 катализаторов 292

УД-4-34
Таран О.П., Мирошникова А.В., Сычев В.В., Кузнецов Б.Н.
Восстановительное каталитическое фракционирование лигноцеллюлозной биомассы: новый перспективный метод комплексной переработки растительного сырья 294

УД-4-35
Васильева А.В., Каленчук А.Н., Кустов А.Л., Кустов Л.М.
Изучение влияния переходных металлов на активность платиносодержащих катализаторов дегидрирования жидких органических субстратов для систем хранения водорода.....296

УД-4-36
Матвеева В.Г., Сульман М.Г., Никошвили Л.Ж., Манаенков О.В.,
Григорьев М.Е., Сульман А.М., Герасимов Е.Ю., Сараев А.А., Каичев В.В.
Дизайн бифункциональных гетерогенных катализаторов для конверсии лигноцеллюлозной биомассы.....298

УД-4-37
Кузнецов Б.Н., Чудина А.И., Гнидан Е.В., Таран О.П.
Фракционирование биомассы древесины осины с получением микрокристаллической, микрофибриллированной и нанофибриллированной целлюлоз, ксилана и этаноллигнина 300

УД-4-38
Каманина О.А., Соромотин В.Н., Рыбочкин П.В.
Быстрый метод получения эффективного биогибридного катализатора Pd/P.yeei для реакций кросс-сочетания.....302

УД-4-39
Алексеенко А.А., Паперж К.О., Могучих Е.А., Павлец А.С., Астравух Я.В.,
Панкова Ю.А., Панков И.В.
Особенности деградации и методы оценки стабильности электрокатализаторов для водородной энергетики 303

УД-4-40
Бадмаев С.Д., Беляев В.Д., Собянин В.А.
Использование водородного насоса для выделения чистого водорода из продуктов паровой конверсии оксигенатов.....305

УД-4-41
Булушев Д.А., Булушева Л.Г.
Моноатомные катализаторы для получения водорода из газообразной муравьиной кислоты 306

УД-4-42
Горлова А.М., Бушуев В.О., Рогожников В.Н., Потемкин Д.И.
Нанесенные на смешанные оксиды церия-циркония биметаллические Pt-Fe катализаторы для реакции паровой конверсии CO 308

УД-4-43
Потанина Ю.Ю., Шерстюк О.В., Симонов П.А., Кузнецов А.Н., Козлов Д.В.
Катализаторы на основе Ni для электролизного получения водорода, сопряженного с анодным окислением глицерина 309

УД-4-44
Комова О.В., Симагина В.И., Бутенко В.Р., Озерова А.М., Рогов В.А., Булавченко О.А.,
Одегова Г.В., Чесалов Ю.А., Нецкина О.В.
Исследование Co и Co_3O_4 в гидролизе борсодержащих гидридов 311

УД-4-45
Озерова А.М., Нецкина О.В., Комова О.В., Булавченко О.А., Просвирин И.П., Симагина В.И.
Развитие метода гальванического замещения для синтеза магнитоотделяемых кобальтсодержащих катализаторов гидролиза боргидрида натрия.....313

УД-4-46
Грабченко М.В., Черных М.В., Мамонтов Г.В., Салаев М.А.
Биметаллические Ag-Cu/$Ce_{0.5}Mn_{0.3}Zr_{0.2}O_2$ катализаторы для окислительных процессов очистки выхлопных газов 315

УД-4-47
Савельева А.С., Понизовная Д.А., Мамонтов Г.В.
Ag-содержащие катализаторы, нанесенные на смешанные Ce-Fe оксидные носители, для глубокого окисления толуола.....317

УД-4-48
Коскин А.П., Степаненко С.А., Каичев В.В., Яковлев В.А.
Никелевые катализаторы для процессов запасания и извлечения водорода с использованием жидких органических носителей 319

УД-4-49
Рубцова М.И., Альжажан Я., Зацепина Л.Д., Глотов А.П.
Микро-мезопористые бифункциональные катализаторы на основе синтетических и природных алюмосиликатов для процесса гидроизомеризации высших н-алканов 321

УД-4-50
Шестеркина А.А., Стрекалова А.А., Журавлева В.С., Кустов А.Л.
Высокоэффективные каталитические системы на базе неблагородных металлов (Cu, Ni) для селективного гидрирования непредельных соединений и эфиров 323

УД-4-51
Ненашева М.В., Шашкин Г.Д., Горбунов Д.Н.
Системы типа Rh/третичный амин в восстановительном гидроформилировании.....325

УД-4-52
Шутилов А.А., Симонов М.Н., Марчук А.С., Просвирин И.П., Зенковец Г.А.
Разработка новых каталитических материалов для водородной энергетики на основе Ni-Co наносплавов на поверхности наноструктурированной (Ni)$CoAl_2O_4$ шпинели и их исследование в реакции углекислотной конверсии метана.....327

Молодёжная школа по катализу 329

МШ-1
Абрамов Е.С., Засыпалов Г.О., Климовский В.А., Глотов А.П.
Ru-содержащие катализаторы на основе нанотрубок галлуазита для гидродеоксигенации компонентов лигноцеллюлозной бионефти.....329

МШ-2
Богомолова Т.С., Смирнова М.Ю., Климов О.В., Носков А.С.
Новый подход к приготовлению NiMo/ZSM-23-Al_2O_3 катализаторов гидроизомеризации 331

МШ-3
Джабаров Э.Г., Петрухина Н.Н., Кузьмин В.Д.
Сравнение активности фосфидных катализаторов в реакциях гидрооблагораживания двухкомпонентных систем 333

МШ-4
Крестьянинова В.С., Сайко А.В., Богомолова Т.С., Надеина К.А., Климов О.В.
Определение физико-химических параметров термолизного масла и продуктов его гидрогенизационной переработки 335

МШ-5
Лащенко Д.И., Кукушкин Р.Г., Данилова И.Г.
Изучение взаимодействия γ-Al_2O_3 и ZSM-5 в композитных гранулированных носителях и исследование активности катализаторов на их основе в процессе гидропереработки отработанного растительного масла 337

МШ-6
Мухтарова М., Голубева М.А., Максимов А.Л.
Гидропревращения поликарбоната на основе бисфенола А в ароматические углеводороды в присутствии in situ синтезированного фосфида никеля 339

МШ-7
Ревякин М.Е., Надеина К.А., Ватутина Ю.В., Пахарукова В.П., Ларина Т.В., Герасимов Е.Ю., Климов О.В., Носков А.С., Казаков М.О.
Исследование взаимодействия предшественников Ni и Mo с цеолитом USY и их влияние на каталитические свойства NiMo/USY и NiMo/USY-Al_2O_3 в гидрокрекинге гексадекана 341

МШ-8
Романова Т.С., Надеина К.А., Данилова И.Г., Пахарукова В.П., Герасимов Е.Ю., Просвирин И.П., Климов О.В., Носков А.С.
Синергетический эффект при одновременном введении Si и B в псевдобемит: влияние на активность NiMo/Al_2O_3 катализатора в гидроочистке вакуумного газойля 343

МШ-9
Саломатина А.А., Надеина К.А., Климов О.В., Носков А.С.
Влияние фосфора на каталитические и физико-химические характеристики NiMo и CoMo катализаторов гидроочистки бензиновых фракций 345

МШ-10
Терещенко А.А., Гончарова И.К., Загребаев А.Д., Чапек С.В., Нечитайлова И.О., Солдатов А.В., Гуда А.А., Арзуманян А.В.
Спектральный мониторинг реакции гетерофазного гидросилилирования в проточных условиях 347

МШ-11
Черепанова К.С., Медведева Т.Б., Жужгов А.В., Громов Н.В., Пармон В.Н.
Гидролиз-дегидратация целлюлозы мискантуса в глюкозу и 5-гидроксиметилфурфурол в присутствии катализаторов на основе сульфатированного оксида циркония 349

МШ-12
Федоров А.Ю., Бухтияров А.В., Панафидин М.А., Просвирин И.П., Зубавичус Я.В., Бухтияров В.И.
РФЭС- и СТМ-исследование биметаллических наночастиц, нанесённых на высокоориентированный пиролитический графит, и методов управления их строением 351

МШ-13
Петров И.Ю., Пахарукова В.П., Цыбуля С.В.
Методика количественного рентгенофазового анализа смесей низкотемпературных форм оксида алюминия 353

МШ-14
Шивцов Д.М., Веселов Г.Б., Афонникова С.Д., Шелепова Е.В., Бауман Ю.И., Шубин Ю.В., Мишаков И.В.
Влияние условий механохимического синтеза NiO-CuO/$Al(OH)_3$ на каталитическую активность в процессе пиролиза метана 355

МШ-15
Потылицына А.Р., Руднева Ю.В., Попов А.А., Бауман Ю.И., Шубин Ю.В., Ведягин А.А., Мишаков И.В.
Синтез углеродных нановолокон различной морфологии в процессе разложения трихлорэтилена на микродисперсных Ni-M (M = Mo, W, Pd, Sn) катализаторах 357

МШ-16
Морилов Д.П., Тимофеев К.Л., Харламова Т.С.
100-xPdxCu@UiO-66-NH_2 и 100-xPdxAu@UiO-66-NH_2 катализаторы селективного восстановления 5-гидроксиметилфурфураля 359

МШ-17
Люлюкин А.П., Дубинин Ю.В., Яковлев В.А.
Синтез и исследование Cu-содержащих катализаторов глубокого окисления для кипящего слоя на основе сферического γ-Al_2O_3, упрочненного магнием 361

МШ-18
Тимофеев К.Л., Харламова Т.С., Морилов Д.П., Светличный В.А., Водянкина О.В.
Биметаллические AuPd катализаторы для жидкофазного аэробного окисления 5-гидроксиметилфурфураля 363

МШ-19
Коновалова Д.А., Степаненко С.А., Коскин А.П.
Синтез N-гетероциклических соединений из возобновляемого растительного сырья и их применение в качестве жидких органических носителей водорода 365

МШ-20
Соковиков Н.А., Свинцицкий Д.А., Черепанова С.В., Боронин А.И.
Влажное окисление CO при комнатной температуре на Ag_2CuMnO_4 катализаторе 367

МШ-21
Муртазалиева А.М., Черных М.В., Грабченко М.В., Мамонтов Г.В., Салаев М.А.
Влияние соотношения серебра и меди на активность Ag-Cu/CeO_2-ZrO_2-SnO_2 катализаторов для окисления CO и сажи 369

МШ-22
Климовский В.А., Засыпалов Г.О., Абрамов Е.С.
Ru-содержащие катализаторы на основе микро-мезопористых композитных материалов типа MFI для гидродеоксигенации компонентов бионефти 371

МШ-23
Копылова О.И., Постнов А.Ю., Лаврищева С.А., Вагнер А.Э.
Использование отработанных силикагелей в технологии ванадиевых катализаторов окисления диоксида серы 373

МШ-24
Кузюбердина Е.О., Бобкова Т.В., Потапенко О.В., Дмитриев К.И.
Me-модифицированные оксиды как активные компоненты добавок для снижения содержания оксидов азота в газах регенерации катализатора крекинга 375

МШ-25
Зосько Н.А., Кенова Т.А., Александровский А.С., Таран О.П.
Влияние pH электролита и параметров электрохимического допирования нанотрубок TiO_2 на их фотоактивность в процессе разложения воды 377

МШ-26
Соловьева М.И., Селищев Д.С., Журавлев Е.С., Степанов Г.А., Козлова Ю.Н., Морозова В.В., Рихтер В.А., Козлов Д.В.
Фотоактивные самоочищающиеся материалы для деструкции загрязнителей под действием видимого света 379

МШ-27
Афонникова С.Д., Веселов Г.Б., Бауман Ю.И., Шубин Ю.В., Ведягин А.А., Мишаков И.В.
Синтез и исследование сплавных никелевых катализаторов в разложении углеводородов C_1-C_4 с получением углеродных наноматериалов 381

МШ-28
Яковенко Р.Е., Боженко Е.А., Волик А.В., Зубков И.Н.
Исследование каталитической активности Co-Al_2O_3/SiO_2 катализаторов синтеза Фишера-Тропша в реакторах, изготовленных методом 3D печати 383

МШ-29
Дмитрук К.А., Мазина О.И., Муха С.А., Веселовская Ж.В., Болотов В.А., Булавченко О.А., Просвирин И.П., Ищенко А.А., Комова О.В., Нецкина О.В.
Синтез никельсодержащих катализаторов метанирования CO_2 методом горения энергоемких комплексов никеля 385

МШ-30
Губин С.А., Макаров А.С., Скудин В.В., Тарасенко М.А., Филимонов М.Е.
Влияние доли пермеата на кинетику углекислотной конверсии метана в реакторе с мембранным катализатором 387

МШ-31
Никулина И.Е., Харченко Н.А., Потемкин Д.И., Снытников П.В.
Применение MgO для улавливания CO_2 в циклическом SEWGS процессе для получения высокочистого водорода 389

МШ-32
Мальцев Г.И., Докучиц Е.В., Минюкова Т.П.
Модифицированные железосодержащие катализаторы для получения ценных химических веществ из CO_2 и H_2 391

МШ-33
Стрекалова А.А., Шестеркина А.А., Береснев К.А., Кустов А.Л., Кустов Л.М.
Использование СВЧ-излучения для синтеза нанесенных катализаторов на базе неблагородных металлов (Fe, Co и Ni) для реакции гидрирования диоксида углерода 393

МШ-34
Урлуков А.С., Усков С.И., Потемкин Д.И., Филатов Е.Ю., Гаркуль И.А., Агзамова М.Р., Губайдуллин И.М.
Паровая конверсия легких углеводородов на монометаллических и биметаллических родий-содержащих катализаторах для получения метан-водородных смесей 395

МШ-35
Харченко Н.А., Пахарукова В.П., Горлова А.М., Стонкус О.А., Рогожников В.Н., Чесалов Ю.А., Потемкин Д.И.
Влияние содержания Ru и катионного состава носителя на функциональные свойства катализаторов $Ru/Ce_{1-x}Zr_xO_2$ в реакции метанирования CO_2 397

МШ-36
Кузнецова А.Д., Рогожников В.Н., Снытников П.В., Бадмаев С.Д.
Каталитическая конверсия метанола для получения водородсодержащего газа на нанесенных Pt-содержащих системах 399

МШ-37
Зорина А.А., Каплин И.Ю., Локтева Е.С.
Влияние способа приготовления на каталитические свойства систем Ni/CeO_2-SnO_2 в углекислотной конверсии метана 400

Круглый стол
«Применение синхротронного излучения в каталитических исследованиях» 402

КС-1-2
Сараев А.А., Бухтияров А.В., Левичев Е.Б., Бухтияров В.И.
Возможности станции синхротрона «СКИФ» для исследования катализаторов и функциональных материалов 402

КС-1-4
Тригуб А.Л.
Структурные исследования катализаторов за рамками стандартных рентгеноспектральных методов 403

Круглый стол
«Расширение потенциала палладия для развития новых каталитических технологий» 404

КС-2-2
Нецкина О.В.
Применение палладия в современной химической промышленности 404

КС-2-3
Аликин Е.А., Денисов С.П., Пекарский Т.А., Ведягин А.А.
Системы нейтрализации автомобильных выбросов на основе паладийсодержащих катализаторов 405

КС-2-4
Ведягин А.А., Орфелинов А.В., Хохлов О.В., Семенихин В.А.,
Орехов Д.А., Новиков А.А., Филимонов С.В.
Палладиевые катализаторы для химической и нефтехимической отраслей промышленности 406

КС-2-6
Громов Н.В., Шерстюк О.В., Козлов Д.В.
Перспективы применения Pd-содержащих катализаторов в электрокатализе и в процессах переработки возобновляемого сырья 408

КС-2-8
Передистов Е.Ю., Буснюк А.О., Кузенов С.Р., Лившиц А.И.
Палладийсодержащие мембраны для получения сверхчистого водорода из газовых смесей ... 409

КС-2-9
Ларина Е.В., Лагода Н.А., Курохтина А.А., Шмидт А.Ф.
Перспективы «безлигандного» палладиевого катализа в реакциях сочетания арилгалогенидов 411

Стендовые доклады 413

Информационный доклад 415

СД-инф
Зибарева И.В., Альперин Б.Л.
***Роскатализ:* база данных и анализ материалов конгресса** 415

Секция 1: Физико-химические основы катализа 417

СД-1-1
Айдаков Е.Е., Сараев А.А., Яшник С.А., Каичев В.В.
Исследование активных центров катализаторов селективного окисления спиртов на основе оксидов молибдена, нанесенных на TiO_2 417

СД-1-2
Анашкин Ю.В., Шелдаисов-Мещеряков А.А., Баянов В.А., Гусева А.И., Пимерзин А.А.
Влияние прекурсора Ni на каталитические свойства триметаллических катализаторов селективного гидрирования диенов, входящих в состав БКК 418

СД-1-3
Астахов А.В., Чернышев В.М.1
Особенности катализа Ni(0)/Ni(II) и Ni(I)/Ni(III) системами для реакций образования связи углерод-углерод и углерод-гетероатом 420

СД-1-4
Бычков В.Ю., Гордиенко Ю.А., Тюленин Ю.П., Корчак В.Н.
Увеличение выхода водорода и синтез-газа за счет кинетического сопряжения стационарной реакции углекислотной конверсии метана и автоколебательной реакции окисления метана на никеле 421

СД-1-5
Еид М.Э.А., Ненашева М.В., Булгаков А.Н., Солдатов А.В., Горбунов Д.Н., Гуда А.А.
Повышение хемоселективности восстановительного гидроформилирования гексена-1 в микрофлюидном режиме 422

СД-1-6
Леманов В., Лукашов В., Федоренко В., Шаров К.
Исследование теплообмена при натекании струи водорода на каталитическую поверхность 424

СД-1-7
Метальникова В.М., Свинцицкий Д.А., Черепанова С.В., Боронин А.И.
Использование подходов *ex situ* РФЭС и *in situ* рентгеновской дифракции для сопоставления свойств серебросодержащих двойных оксидов в низкотемпературном окислении CO 426

СД-1-8
Севостьянова Н.Т., Баташев С.А.
Влияние спиртов и растворителей на совмещенный в одном реакторе процесс дегидратации гексанола-2 и алкоксикарбонилирования гексенов 428

СД-1-9
Сырьева А.В., Юрпалова Д.В., Панафидин М.А., Нартова А.В., Горбунова О.В.
Синтез и свойства палладиевых катализаторов гидрирования ацетилена, нанесенных на N-модифицированный углеродный материал Сибунит 430

Секция 2: Технологии производства катализаторов 432

СД-2-1
Бауман Ю.И., Шивцов Д.М., Потылицына А.Р., Афонникова С.Д., Попов А.А., Шубин Ю.В., Мишаков И.В., Ведягин А.А.
Развитие метода механохимического сплавления для синтеза многокомпонентных сплавов катализаторов пиролиза (хлор)углеводородов 432

СД-2-2
Бородаевский М.М., Дубинин Ю.В., Яковлев В.А.
Исследование системы M/γ-Al_2O_3 (M = Ni, Cu) в качестве сорбентов кислорода в процессе очистки газовых углеводородных смесей 434

СД-2-3
Вдовиченко В.А., Воробьева Е.Е., Почтарь А.А., Петров И.Ю., Лысиков А.И., Пархомчук Е.В.
Условия гидратации продуктов термохимической активации гиббсита для получения байерита 436

СД-2-4
Веселов Г.Б., Шивцов Д.М., Афонникова С.Д., Бауман Ю.В., Аюпов А.Б., Мишаков И.В., Ведягин А.А., Шелепова Е.В.
Механохимический синтез катализаторов NiO-CuO/Al_2O_3 для получения водорода методом пиролиза метана 438

СД-2-5
Горкуша А.С., Павлова С.Н., Герасимов Е.Ю., Нартова А.В., Цыбуля С.В.
Условия синтеза и реальная структура Sr_2TiO_4 440

СД-2-6
Гостева А.Н., Грабчак А.А., Свидерский С.А., Куликова М.В.
Влияние состава двойных комплексных солей, используемых для синтеза катализатора, на его активность и селективность в процессе гидрирования CO_2 442

СД-2-7
Гренев И.В., Леонова А.А., Аюпов А.Б., Потёмкин Д.И.
Варьирование адсорбционной селективности цеолита X для разделения смесей $H_2/CH_4/CO$ 444

СД-2-8
Гудыма Т.С., Курмашов П.Б.
Сравнение эффективности применения органических восстановителей для синтеза Ni/Cu/Al_2O_3 катализаторов 445

СД-2-9
Гулевич С.А., Щербакова-Санду М.П., Мещеряков Е.П., Кушваха А.К., Кумар Р., Курзина И.А.
Метод приготовления нанесенных палладиевых биметаллических наночастиц малых размеров 447

СД-2-10
Журавлева В.С., Шестеркина А.А.
Разработка моно- и биметаллических катализаторов на основе Ni- и Cu-содержащих наночастиц для селективного гидрирования сложных эфиров 449

СД-2-11
Рубцова М.И., Зацепина Л.Д., Глотов А.П.
Синтез микро-мезопористых цеолитов типа SAPO-11 на основе природных алюмосиликатных нанотрубок галлуазита 451

СД-2-12
Землянкина А.С., Антонова А.А.
Возможности рентгенофлуоресцентного анализа при определении содержания металлов в катализаторах нефтепереработки 453

СД-2-13
Иванова Ю.А., Жужгов А.В., Исупова Л.А.
Гидротермальный синтез алюмомедных катализаторов селективного окисления аммиака до азота на основе продукта центробежно-термической активации гиббсита 454

СД-2-14
Матус Е.В., Коваленко Е.Н., Сухова О.Б., Ушаков В.А., Яшник С.А., Исмагилов И.З., Керженцев М.А., Хайрулин С.Р.
Закономерности формирования и свойства катализаторов $LaNi_{0.99}M_{0.01}O_3$ (M = Pt, Pd, Re, Mo, Sn) для энергоэффективной конверсии природного газа в синтез-газ 456

СД-2-15
Любимов Е.Ю., Васютин П.Р., Синев М.Ю., Гордиенко Ю.А., Ивакин Ю.Д., Лагунова Е.А., Бычков В.Ю.
Смешанные оксиды Ln-Al (Ln = La, Ce, Pr): синтез, структура и каталитические свойства в процессе окислительной конденсации метана 458

СД-2-16
Никошвили Л.Ж., Лисичкин Д.Р., Григорьев М.Е., Бахвалова Е.С., Быков А.В., Сараев А.А., Герасимов Е.Ю., Каичев В.В., Матвеева В.Г.
Поведение рутений содержащих кластеров и наночастиц, сформированных в полимерном ароматическом окружении, в реакции гидрирования левулиновой кислоты 460

СД-2-17
Радина А.Д., Квашнин А.Г.
Легирование высшего борида вольфрама атомами переходных металлов для целей катализа 462

СД-2-18
Сапунова Л.И., Тамкович И.О., Лойко И.М.
Биокатализатор для приготовления инвертных сахарных подкормок для пчел 464

СД-2-19
Свахина Я.А., Дронова В.Р., Пягай И.Н.
Переработка техногенного кремнегеля с целью получения гранулированных цеолитов для применения в процессах осушки 466

СД-2-20
Титова М.Е., Свахина Я.А., Пягай И.Н.
Определение параметров кристаллизации цеолитов NaA на основе техногенного кремнегеля для смягчения воды 467

Секция 3: Промышленные катализаторы и каталитические процессы 468

СД-3-1
Васюта Е.А., Ксёнз А.С., Лопатин М.Ю., Фёдорова А.А., Тедеева М.А., Машкин М.Ю., Садовская Е.М., Морозов И.В.
Влияние параметров синтеза на каталитическую активность и кислородную подвижность систем $CuO\text{-}CeO_2\text{-}SiO_2$ 468

СД-3-2
Дай Сыцзин, Таланова М.Ю, Вутолкина А.В.
Селективное гидрирование некоторых диенов в присутствии катализатора NiMoS/MCM-41 470

СД-3-3
Иванова Ю.А., Исупова Л.А.
Структурированный катализатор deN_2O для комбинированной схемы deNO_x в производстве азотной кислоты 472

СД-3-4
Каичев В.В., Винокуров З.С., Чесалов Ю.А., Горбунова А.С., Шутилов А.А., Чернов А.Н., Колтунов К.Ю., Соболев В.И.
Исследование оксидных катализаторов дегидрирования пропана в пропилен 474

СД-3-5
Карпова Т.Р., Лавренов А.В., Моисеенко М.А., Степанова Л.Н.
Влияние соотношения кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств алюмомолибденового катализатора на характер превращений углеводородов 475

СД-3-6
Кузьмина Р.И., Бодров А.С., Макеев М.А.
Процесс производства нитрила акриловой кислоты аммонолизом пропилена 477

СД-3-7
Локтев А.С., Дедов А.Г.
Механохимическое диспергирование перовскитов $LaNiO_3$ и $SmCoO_3$ с карбидом кремния – эффективный подход к созданию устойчивых к зауглероживанию катализаторов углекислотной конверсии метана в синтез-газ 478

СД-3-8
Митченко С.А., Яковенко Р.Е.
Контроль селективности синтеза Фишера-Тропша на Co/SiO_2 катализаторах путем рециркуляции хвостовых газов 480

СД-3-9
Мишанин И.И., Богдан Т.В., Азаров К.В., Мащенко Н.В., Богдан В.И.
Окислительное дегидрирование этана с использованием катализаторов на основе станнатов щелочноземельных металлов 482

СД-3-10
Моисеенко М.А., Карпова Т.Р., Лавренов А.В.
Стабильность никель-молибденового катализатора в процессе превращения этилена в пропилен 483

СД-3-11
Приданников М.Д., Селищев Д.С., Грибов Е.Н., Лебедева М.В., Козлов Д.В.
Оптимизация электродов и условий проведения электрохимических процессов катодного синтеза H_2O_2 и окисления этиленгликоля с использованием реактива Фентона 484

СД-3-12
Рудакова А.В., Буланин К.М., Меньщиков И.Е., Фу Д., Ванг Л.
Новый подход к процессу улавливания CO_2 из дымовых газов 486

СД-3-13
Сидоренко А.Ю., Халимонюк Т.В., Ильина И.В., Ли-Жуланов Н.С., Патрушева О.С., Волчо К.П., Салахутдинов Н.Ф., Мурзин Д.Ю., Агабеков В.Е.
Каталитическая конденсация 3-карена с формальдегидом 487

СД-3-14
Пай З.П., Круглякова О.В., Сергеев Е.Е., Хлебникова Т.Б.
Разработка малотоннажной технологии синтеза ди-*пара*-ксилиленов – материалов для современных изолирующих покрытий 488

СД-3-15
Чемес А.А., Зубков И.Н., Яковенко Р.Е.
Селективный синтез длинноцепочечных углеводородов из CO и H_2 на кобальтсиликагелевом катализаторе 490

СД-3-16
Чернов А.Н., Колтунов К.Ю., Горбунова А.С., Зенковец Г.А., Соболев В.И.
Получение пропилена каталитическим дегидрированием пропана на оксидных катализаторах 492

СД-3-17
Шкуренок В.А., Смоликов М.Д., Яблокова С.С., Лавренов А.В.
Нанесенные на пористый носитель WO_3-ZrO_2 катализаторы для реакции изомеризации C_7-алкановых углеводородов. Особенности формирования активной поверхности 493

СД-3-18
Яблокова С.С., Смоликов М.Д., Шкуренок В.А., Казанцев К.В., Лавренов А.В.
Нанесенные сульфатциркониевые катализаторы Pt/SO_4^{2-}-ZrO_2/Al_2O_3 для изомеризации C_5-C_6 углеводородов. Сравнительные исследования каталитической активности на модельном и реальном сырье 495

Секция 4: Перспективные катализаторы и каталитические процессы 497

СД-4-1
Агафонов Ю.А., Елисеев О.Л.
Особенности дегидрирования пропана и этана на Ga/КСКГ катализаторах 497

СД-4-2
Акимов А.С., Жиров Н., Акимов Ал.С., Свириденко Н.Н.
Синтез и исследование Mo_xC_y/ZSM-5 систем для процесса изодепарафинизации 499

СД-4-3
Акимов Ал.С., Жиров Н., Барбашин Я.Е., Акимов А.С.
Полиоксометаллатные соединения — перспективные предшественники для получения каталитических систем изодепарафинизации дизельной фракции 501

СД-4-4
Алексеенко Д.В., Беленов С.В.
Производство российских электрокатализаторов для топливных элементов с твердополимерной мембраной 502

СД-4-5
Бадырова Н.М., Ниндакова Л.О., Страхов В.О.
Асимметрическое гидрирование кетонов с переносом водорода на комплексах марганца с хиральными бидентатными азотными лигандами 504

СД-4-6
Баян Ю.А., Паперж К.О., Герасимов Е.Ю., Алексеенко А.А.
Синтез и свойства электрокатализаторов с ультрамелкими наночастицами металла 505

СД-4-7
Беленов С.В., Алексеенко А.А., Меньшиков В.С., Бескопыльный Е.Р., Герасимова И.А., Алексеенко Д.В., Паперж К.О., Гутерман В.Е.
Платиносодержащие электрокатализаторы для топливных элементов и электролизеров с протонобменной мембраной 507

СД-4-8
Беспалко Ю.Н., Булавченко О.А., Супрун Е.А., Михайленко М.А., Федорова Ю.Е., Коробейников М.В., Садыков В.А.
Разработка структурированных катализаторов трансформации биотоплив в синтез-газ с использованием радиационно-термического спекания нанесенных функциональных слоев ... 509

СД-4-9
Бобкова Т.В., Потапенко О.В., Дмитриев К.И., Кузюбердина Е.О., Ковеза В.А., Юртаева А.С.
Специальные добавки на основе смешанных Me, Mg, Al - оксидов для снижения содержания оксидов серы в газах регенерации процесса каталитического крекинга 511

СД-4-10
Болотов В.А., Анисимов О.А., Голубь Ф.С., Пармон В.Н.
Интенсификация процесса жидкофазного пиролиза углеводородов в условиях селективного СВЧ нагрева 513

СД-4-11
Ван Ханлин, Ненашева М.В., Горбунов Д.Н.
Гетерогенные родиевые катализаторы на основе пористых органических каркасов для гидроформилирования и тандемной реакции гидроформилирования-ацетализации 515

СД-4-12
Веселов Г.Б., Шубин Ю.В., Ведягин А.А.
Приготовление никель-содержащих углеродных ксерогелей золь-гель методом и их каталитические свойства 517

СД-4-13
Вораксо И.А., Растунова И.Л., Чеботов А.Ю., Шимко В.Г., Ефимова И.О.
Влияние активности катализаторов на изотопный обмен между углекислым газом и водой в контактных устройствах мембранного типа 519

СД-4-14
Восмериков А.А., Степанов А.А., Восмерикова Л.Н.
Особенности дегидрирования пропана на катализаторах Mn/γ-Al_2O_3, полученных различными способами 521

СД-4-15
Восмерикова Л.Н., Восмериков А.А., Барбашин Я.Е., Восмериков А.В.
Влияние предварительной обработки цеолита типа ZSM-5 на его активность в процессе получения низших олефинов из пропана 523

СД-4-16
Голубков В.А., Зайцева Ю.Н., Сычёв В.В., Еремина А.О., Наслузов В.А., Таран О.П.
Влияние кислотности углеродного носителя на размер частиц рутения и активность в гидрировании глюкозы 525

СД-4-17
Горбунова А.С., Бондарева В.М., Соболев В.И.
Окислительная конверсия этана на MoVTeNbBiOx катализаторе 527

СД-4-18
Дмитриева А.П., Юань Юань, Тальянов П.М., Зеленков Л.Е., Хубежов С.А., Макаров С.В., Кривошапкина Е.Ф.
Разработка наночастиц вида оболочка-ядро на основе гетероструктур TiO_2@$CsPbBr_3$ для селективного и стабильного фотоэлектрокатализа в водных растворах 529

СД-4-19
Жукова А.И., Фионов Ю.А., Хлусова К.С., Чуклина С.Г., Фионов А.В.
Генезис частиц никеля и образование углерода в реакции углекислотного риформинга этанола: влияние состава Al-Zr-Ce-оксидного носителя 531

СД-4-20
Крутских В.М., Жуликов В.В., Горюнов Г.Е.
Электрокаталитические свойства сплавов Ni-Re-P, полученных методами электрохимического и химико-каталитического осаждения 533

СД-4-21
Загоруйко А., Микенин П., Голяшова К., Кондрашов Д., Попов М., Чудакова М., Клейменов А.
Динамическое хемосорбционное усиление каталитических процессов: разработка технологии разложения сероводорода на элементы 535

СД-4-22
Засыпкина А.А., Гринева Д.Е., Меншарапов Р.М., Спасов Д.Д., Иванова Н.А.
Улучшенная деградационная устойчивость SiO_2-модифицированных электрокатализаторов для топливного элемента с протонообменной мембраной 537

СД-4-23
Зубков А.В., Бугрова Т.А, Евдокимова Е.В., Мамонтов Г.В.
Дегидрирование пропана на нанесенных Pt-Ga_2O_3 катализаторах на основе высокопористого оксида кремния MCM-41 539

СД-4-24
Зубков И.Н., Савостьянов А.П., Яковенко Р.Е.
Получение базовых полиальфаолефиновых масел путем олигомеризации фракции C_5-C_{10}, синтезированной по методу Фишера-Тропша 541

СД-4-25
Иванова И.И., Редина Е.А.
Катализатор 1%Pt/CeO_2-ZrO_2: новый подход к селективному гидрированию оксимов в обычных условиях 543

СД-4-26
Касумзаде Э.А.
Каталитические системы в процессе превращения метанола в низшие олефины 545

СД-4-27
Кашанский В.С., Сухов А.В., Кучкаев А.М., Яхваров Д.Г.
Новые катализаторы электрокаталитического расщепления воды на основе наночастиц переходных металлов (Ni, Co, Cu) 547

СД-4-28
Кирсанов В.Ю., Григорьева Н.Г., Коржова Н.Г., Карчевский С.Г., Кутепов Б.И.
Одностадийный способ получения 3,5-ксиленола гомоконденсацией ацетона на гранулированных иерархических цеолитах Na-Yh 549

СД-4-29
Клоков С.В., Росляков С.И.
Железосодержащие катализаторы гидрирования CO_2, полученные методом золь-гель с горением 551

СД-4-30
Богдан Т.В., Коклин А.Е., Мишанин И.И., Чернавский П.А., Богдан В.И.
Гидрирование диоксида углерода на железосодержащих катализаторах, нанесенных на углеродный носитель 553

СД-4-31
Кувандыкова Е.А., Горбунов Д.Н., Ненашева М.В.
Исследование сложных тандемных реакций на основе гидроформилирования, катализируемых системами Rh/NR_3 554

СД-4-32
Ковалевская К.С., Кукушкин Р.Г., Заикина О.О., Булавченко О.А., Сараев А.А., Яковлев В.А.
Влияние состава активного компонента на активность и стабильность несульфидированных катализаторов Ni-Mo/ZSM-23 в процессе гидрообработки смеси жирных кислот 556

СД-4-33
Ларичев Ю.В.
Исследование процессов агрегации молекул ферментов на различных пористых носителях при их иммобилизации 558

СД-4-34
Латыпова С.Ш., Есева Е.А., Акопян А.В.
Молибдат железа как катализатор для аэробного окислительного обессеривания углеводородного топлива 560

СД-4-35
Лобанова В.В., Мамонтов Г.В.
Синтез и исследование композитных тканных сорбентов UiO-66/ПЭТФ и UiO-66/хлопок 562

СД-4-36
Логунов А.А., Маслов А.А., Прохоров И.О., Занозин И.Д., Белоусов А.С.
Плазмохимический синтез в каталитической конверсии природного газа и получении водорода 564

СД-4-37
Лопатин М.Ю., Фёдорова А.А., Морозов И.В., Фёдорова Ю.Е., Смаль Е.А., Верченко В.Ю., Петухов Д.И., Капустин Г.И., Кнотько А.В., Шаталова Т.Б., Еремеев Н.Ф., Садовская Е.М., Садыков В.А.
Влияние допирования на свойства катализаторов паровой конверсии этанола на основе силикатов лантана со структурой апатита 566

СД-4-38
Лукашов М.О., Есева Е.А., Акопян А.В.
Новый вид катализаторов на основе пористого ароматического каркаса PAF-30 с нанесенными хелатными комплексами переходных металлов для аэробного окислительного обессеривания модельного топлива 568

СД-4-39
Львова Е.С., Харламова Т.С., Грабченко М.В., Бугрова Т.А., Ерёмина Е.Э., Водянкина О.В.
Ag/CeMnO$_x$ композит для процессов окисления сажи и селективного восстановления NO$_x$ 570

СД-4-40
Макеева Д.А., Максимов А.Л.
Гидрирование CO$_2$ с использованием катализаторов на основе пористых ароматических каркасов 572

СД-4-41
Манаенков О.В., Кислица О.В., Матвеева В.Г.
Каталитическая конверсия целлобиозы до глюкаровой кислоты 574

СД-4-42
Маркова М.Е., Степачёва А.А., Емельянова С.Д., Быков А.В., Сульман М.Г.
Катализаторы Me (Fe, Co, Ru, NiSi) O2@MN-100 в жидкофазном синтезе Фишера-Тропша 575

СД-4-43
Матвеева В.Г., Григорьев М.Е., Никошвили Л.Ж., Лисичкин Д.Р, Сидоров А.И., Гребенникова О.В., Филатова А.Е.
Гидрирование мальтозы до мальтита на Ru-цеолитных катализаторах 577

СД-4-44
Мацкан П.А., Евдокимова Е.В., Мамонтов Г.В.
Иерархические пористые материалы на основе металлорганических координационных полимеров для сорбции и фотокаталитического окисления органических загрязнителей 579

СД-4-45
Машкин М.Ю., Баткин А.М., Фёдорова А.А., Кустов А.Л.
Индий-циркониевые оксидные катализаторы гидрирования диоксида углерода в метанол: влияние добавок к носителю 581

СД-4-46
Меншарапов Р.М., Спасов Д.Д., Иванова Н.А., Фатеев В.Н.
Композитные платиновые электрокатализаторы состава $Pt/SiO_2/C$ для топливного элемента с протонообменной мембраной 583

СД-4-47
Мирошникова А.В., Ли Сяоминь, Кузнецов Б.Н., Таран О.П.
Восстановительное каталитическое фракционирование – перспективный метод комплексной переработки древесины в жидкие биотоплива и другие ценные продукты 585

СД-4-48
Михайлова А.А., Мальцев А.П., Мендес П.К.Д., Самудио Ф.Б., Оганов А.Р., Козлов С.М.
Структура и каталитические свойства медно-золотых наночастиц с высоким покрытием CO и O 58 6

СД-4-49
Михеева Н.Н., Мамонтов Г.В.
Разработка катализаторов окисления летучих органических соединений на основе CeO_2-Fe_2O_3@SBA-15 589

СД-4-50
Могучих Е.А., Павлец А.С., Кожокарь Е.Л., Соловьева А.А., Алексеенко А.А.
Высокоэффективные иридий содержащие электрокатализаторы для анода электролизёра с протонно обменной мембраной 590

СД-4-51
Мордкович В.З., Горшков А.С., Синева Л.В., Митберг Э.Б., Грязнов К.О.
Перспективы блочных катализаторов в сильноэкзотермических процессах и новый подход к структурированию на примере кобальтового катализатора синтеза Фишера–Тропша 592

СД-4-52
Мячина М.А., Гаврилова Н.Н., Скудин В.В.
Получение катализаторов электрохимического восстановления кислорода золь-гель методом с использованием дисперсий молибденовых синей 594

СД-4-53
Невельская А.К., Гаврилова А.А., Беленов С.В.
Исследование влияния условий проведения высокотемпературного синтеза на микроструктуру и электрохимическое поведение PtCo/C электрокатализаторов 595

СД-4-54
Николаев Б.П., Покровский М.В.
Микрореакторный синтез наноразмерного магнетита в качестве катализатора реакций аминирования 597

СД-4-55
Никулаичев С.Н., Торбина В.В., Водянкина О.В.
Металлорганический каркас Zr-UiO-66, модифицированный титаном, как катализатор каскадной конверсии дигидроксиацетона в молочную кислоту 598

СД-4-56
Охлопкова Л.Б., Хайрулин С.Р.
Как повысить селективность катализатора на основе PdAg наночастиц при гидрировании 2-метил-3-бутин-2-ола: влияние состава наночастиц 600

СД-4-57
Павлец А.С., Астравух Я.В., Алексеенко А.А., Панков И.В., Герасимов Е.Ю., Гутерман В.Е.
Визуализация структурной эволюции PtCu/C-N катализатора для ПОМТЭ методом просвечивающей электронной микроскопии 602

СД-4-58
Прыткова А.В., Димиев А.М.
Влияние гибридных носителей на электрохимические свойства платиновых катализаторов 604

СД-4-59
Ромазева К.А., Пугачева Е.В., Жук С.Я., Быстрова И.М., Икорников Д.М., Санин В.Н., Борщ В.Н.
Перспективные многофункциональные катализаторы на основе СВС-высокоэнтропийных сплавов переходных металлов 606

СД-4-60
Сальников А.В., Яшник С. А., Хайрулин С.Р.
Окислительное каталитическое обессеривание ДБТ: влияние состава нанесенных биметаллических катализаторов на углеродных нанотрубках 608

СД-4-61
Севостьянова Н.Т.
Успехи в алкоксикарбонилировании ненасыщенных субстратов растительного происхождения, катализируемом палладий-фосфиновыми системами 610

СД-4-62
Семенова С.М., Хайбуллин С.В., Фионов Ю.А., Муштаков А.Г., Фионов А.В., Жукова А.И.
Влияние меди на активность и стабильность биметаллических Cu-Ni катализаторов CO_2 риформинга этанола 612

СД-4-63
Синева Л.В., Асалиева Е.Ю., Грязнов К.О., Шебаршинова П.М., Мордкович В.З.
Перспективы использования синтетического и природного алюмосиликатов в составе катализатора синтеза Фишера–Тропша 614

СД-4-64
Утемов А.В., Сладковский Д.А.
Интеграция турбодетандеров в реакторные блоки газокаталитических процессов нефтехимии и нефтепереработки 616

СД-4-65
Соколов Д.В., Муртазин Л.М., Теренина М.В., Кардашева Ю.С.
Азотсодержащий композитный катализатор с наночастицами родия для гетерогенного гидроформилирования олефинов 618

СД-4-66
Мащенко Н.В., Богдан Т.В., Азаров К.В., Федосеев Т.В., Богдан В.И.
Конверсия этанола в сверхкритических условиях на твердоосновном катализаторе $CaSnO_3$ 619

СД-4-67
Степачёва А.А., Маркова М.Е., Щипанская Е.О., Емельянова С.Д., Матвеева В.Г., Сульман М.Г.
Катализаторы переработки растительной биомассы на основе шунгита 621

СД-4-68
Сульман А.М., Гребенникова О.В., Молчанов В.П., Тихонов Б.Б., Матвеева В.Г.
Создание магнитных нанобиокатализаторов на основе иммобилизованной целлюлазы 623

СД-4-69
Сумина А.А., Селищева С.А., Яковлев В.А.
NiCu- и CoCu-содержащие катализаторы для процесса гидроконверсии фурфурола 625

СД-4-70
Матус Е.В., Сухова О.Б., Ушаков В.А., Яшник С.А., Стонкус О.А., Кузнецова И.О., Керженцев М.А., Хайрулин С.Р.
Синтез и исследование эффективных катализаторов получения водорода с низким углеродным следом 627

СД-4-71
Сухоруков Д.А., Дмитрук К.А., Муха С.А., Булавченко О.А., Комова О.В., Симагина В.И., Нецкина О.В.
Разработка безрастворного метода синтеза кобальтсодержащих катализаторов гидролиза боргидрида натрия 629

СД-4-72
Сырцов Д.А., Порываев А.С., Федин М.В.
Разработка и изучение высокоэффективных катализаторов орто-пара конверсии водорода на основе МОКП 631

СД-4-73
Губин С.А., Макаров А.С., Скудин В.В., Тарасенко М.А., Филимонов М.Е.
Кинетический анализ режима дистрибьютора на мембранном катализаторе 632

СД-4-74
Таратайко А.В., Кузнецов Т.А., Мамонтов Г.В.
Влияние способа введения предшественников серебра на свойства магнитоизвлекаемых катализаторов Ag/FeOx для восстановления нитроароматических соединений 634

СД-4-75
Тушканов И.М., Кедров В.В., Сидорук К.Н.
Перспективные составы сетчатых катализаторов высокотемпературного разложения закиси азота в промвыбросах производств азотной кислоты 636

СД-4-76
Лещенко Д.В., Максимов Н.М., Тыщенко В.А., Докучаев И.С., Кочергин А.Н., Пивсаев В.Ю., Востриков П.А.
Включение процессов на железо-марганцевом и углеволокнистом железо-никелевом катализаторах в гибкую технологическую систему через присоединение к хордовой эстакаде 638

СД-4-77
Уразов Х.Х., Свириденко Н.Н., Сергеев Н.Н.
Облагораживание тяжелых нефтей в присутствии бикомпонентных in-situ катализаторов 640

СД-4-78
Фахрутдинова Е.Д., Зинина Е.В., Реутова О.А., Водянкина О.В., Светличный В.А.
Влияние природы прекурсора и способа нанесения Pt на фотокаталитические свойства высокодефектного темного TiO_2 642

СД-4-79
Фахрутдинова Е.Д., Корепанов В.Е., Крайнюкова М.А., Голубовская А.Г., Харламова Т.С., Водянкина О.В., Светличный В.А.
Особенности селективного фотокаталитического окисления 5-HMF фотокатализаторами на основе темного TiO_2 644

СД-4-80
Фионов Ю.А., Хайбуллин С.В., Семенова С.М, Жукова А.И.
Получение водорода в реакции углекислотной конверсии глицерина на катализаторах состава Ni/Al_2O_3-ZrO_2 646

СД-4-81
Ханна С.А., Булавченко О.А., Ищенко А.В., Рогов В.А., Леонова А.А., Еремеев Н.Ф., Садыков В.А., Беспалко Ю.Н.
Новые катализаторы на основе высокоэнтропийных оксидов со структурой перовскита для процессов конверсии этанола 647

СД-4-82
Тимофеев К.Л., Морилов Д.П., Гончарова Д.А., Светличный В.А., Харламова Т.С.
Биметаллические сплавные PdCu/C и PdCu/N-C катализаторы гидрирования 5-гидроксиметилфурфурола 649

СД-4-83
Черенков И.А., Медведева Т.Б., Громов Н.В., Лукоянов И.А., Тимофеева М.Н., Пармон В.Н.
Получение муравьиной кислоты из углеводного сырья в присутствии растворимых и твердых V-содержащих катализаторов 651

СД-4-84
Черных М.В., Букалова С.Н., Грабченко М.В., Мамонтов Г.В.
Катализаторы Ag и Ag-Ir, нанесенные на CeO_2-Fe_2O_3, для очистки окружающей среды от летучих органических соединений 653

СД-4-85
Шамсуллин Д.Ф., Ермолаев Р.В., Курбангалеева А.З., Егорова С.Р., Ламберов А.А.
Кислотные свойства поверхности модифицированных фтором алюмохромовых катализаторов дегидрирования изобутана 655

СД-4-86
Шелепова Е.В., Шивцов Д.М., Веселов Г.Б., Афонникова С.Д., Аюпов А.Б., Бауман Ю.И., Мишаков И.В., Ведягин А.А.
Экспериментальное и теоретическое исследование процесса каталитического пиролиза метана для получения водорода и структурированного углерода 657

СД-4-87
Саломатина Е.В., Шелудько П.Н., Смирнова Л.А.
Усиление фотокаталитической активности полимерных материалов, содержащих TiO_2, поверхностной модификацией наночастицами Au (Ag) 659

СД-4-88
Каплин И.Ю., Голубина Е.В., Городнова А.В., Локтева Е.С.
Влияние методов приготовления и природы прекурсоров на каталитические свойства катализаторов Cr_2O_3-ZrO_2-SiO_2 в неокислительном дегидрировании пропана 661

СД-4-89
Курманова М.Д., Голубина Е.В., Локтева Е.С.
Влияние способа приготовления Pd/(ZrO_2-Y_2O_3) на каталитическую активность в гидродехлорирования диклофенака 663

Заочные доклады 665

Секция 1: Физико- химические основы катализа 667

ЗД-1-1
Савченко В.Г., Бабин Ю.В.
Квантово-химическое моделирование каталитического цикла гидроформилирования ацетилена на комплексах Pt(II) с гидрофосфорильными лигандами 667

ЗД-1-2
Гиззатов Д.Р., Корнилова А.А., Сабурова Ю.Б., Гиззатова Э.Р.
О математическом подходе к решению обратной кинетической задачи для процессов полимеризации диенов на катализаторах Циглера-Натта 669

ЗД-1-3
Гринько В.В., Лапин Н.В., Дьянкова Н.Я., Бежок В.С., Вяткин А.Ф.
Кинетика гидролиза борогидрида натрия и амминборана при выделении водорода с использованием кобальтовых катализаторов 671

ЗД-1-4
Гринько В.В., Лапин Н.В., Бежок В.С., Вяткин А.Ф.
Получение водорода реформингом водных растворов этанола в смеси с мочевиной на катализаторе Ni/ZnO 673

ЗД-1-5
Джабиева З.М., Ильященко В.Ю., Савиных Т.А., Авдеева Л.В., Джабиев Т.С.
Подходы для повышения стабильности полиядерных комплексов рутения в реакции окисления воды в искусственном фотосинтезе 675

ЗД-1-6
Дохликова Н.В., Доронина С.В., Гатина А.К., Сарвадия С.Ю., Гришина М.В.
Дескриптор каталитической активности поверхности на примере адсорбции молекулы водорода на наночастице золота 677

ЗД-1-7
Белоусова И.А., Прокопьева Т.М., Котенко А.А.
Нанореакторы на основе дикатионных ПАВ для разложения модельных аналогов экотоксикантов 679

ЗД-1-8
Нуруллина Н.М., Елиманова Г.Г., Харлампиди Х.Э.
Разложение гидропероксида изопропилбензола в присутствии гетероциклических кислородсодержащих соединений 681

ЗД-1-9
Пак Ю.С., Букин А.Н. Марунич С.А., Мосеева В.С., Розенкевич М.Б.
Закономерности работы низкотемпературного конвертора водорода 683

ЗД-1-10
Смирнов М.Ю., Калинкин А.В., Бухтияров В.И.
Взаимодействие модельных катализаторов M/ВОПГ (M = Pt, Pd, Rh, Ag, Au) с NO_2 685

ЗД-1-11
Титова Ю.Ю., Щербакова В.С., Гамаюнова А.Е., Иванов А.В.
Гидрирование с переносом водорода N-гетероциклов в присутствии наночастиц на основе платины 687

ЗД-1-12
Тишков А.А., Шинкарь Е.В., Берберова Н.Т.
Электрокаталитические реакции окисления *n*-гексантиола в присутствии трис-*p*-толиламина в различных ионных жидкостях 689

ЗД-1-13
Шубина Е.Н., Кашпарова В.П., Токарев Д.В., Букурова В.С.,
Риккер Я.А., Жукова И.Ю.
Электрокаталитические свойства 4-AcNH-TEMPO и промотирующее действие Py в окислительном превращении спиртов 691

Секция 2: Технологии производства катализаторов 693

ЗД-2-1
Альжажан Я., Стыценко В.Д., Рубцова М.И., Глотов А.П.
Исследование влияния условий приготовления на синтез цеолита типа ZSM-23 затравочным методом для использования в качестве компонента катализатора изодепарафинизации средних дистиллятов..... 693

ЗД-2-2
Бахвалова Е.С., Мавренкова Н.А., Баржеев А.Д., Никошвили Л.Ж.
Влияние состава и морфологии пористых ароматических полимеров на поведение каталитических систем в реакциях кросс-сочетания 695

ЗД-2-3
Быков А.В., Демиденко Г.Н.
Исследование динамики систем “кластер-ароматический полимер” в присутствии и отсутствии растворителя 696

ЗД-2-4
Данилова И.Г., Надеина К.С., Романова Т.С., Ватутина Ю.В., Просвирин И.П.,
Пахарукова В.П., Герасимов Е.Ю., Климов О.В., Носков А.С.
Модифицирование носителя на основе γ-Al_2O_3 малыми добавками Si, B, La и Zr для регулирования кислотности и взаимодействия с активным компонентом Ni(Co)Mo катализаторов 697

ЗД-2-5
Либерман Е.Ю., Суворова Е.И., Васильков А.Ю., Воронова А.А., Переяславцев А.Ю., Конькова Т.В.
Нанодисперсные катализаторы Ag/CeO_2: влияние химической предыстории CeO_2, структура и каталитическая активность в реакции окисления CO 699

ЗД-2-6
Мухин В.М., Каменер О.Е., Яшина Н.И., Киселев В.Г., Фролов Г.А.
Активные угли на основе фурфурола - новые перспективные носители каталитических добавок 700

ЗД-2-7
Остроушко А.А., Пермякова А.Е., Гагарин И.Д., Жуланова Т.Ю., Русских О.В.
Каталитические явления, сопровождающие синтез сложнооксидных материалов в реакциях горения нитрат-органических прекурсоров 702

ЗД-2-8
Пугачев Н., Баканев И.А., Рыбянец Е.А., Зубаиров Р.М., Петрова Е.Г., Заглядова С.В., Фадеев В.В.
Влияние свойств гидроксидов алюминия на активность катализаторов риформинга со стационарным слоем 704

ЗД-2-9
Баулин О.А., Аглиуллин М.Р., Раскильдина Г.З., Ахметов А.Ф.
Получение и каталитическая активность силикоалюмофосфатов с различным содержанием кремния 706

ЗД-2-10
Исмаилов Т.А., Фархадова Р.М., Асадова С.Б., Тахирова Ф.Ф., Гафарова М.Е., Ализаде Р.А., Алиев Т.С.
Исследование ингибиторно-бактерицидных свойств соединений, полученных взаимодействием этилендиаминтетрауксусной кислоты с пропиламином в мольном соотношении 1:2 708

ЗД-2-11
Чепайкин Е.Г., Менчикова Г.Н., Джусупкалиева Р.И., Ткаченко О.П., Кустов Л.М., Ковалев И.Д., Помогайло С.И.
Способы приготовления катализаторов на основе одноцентровых атомов палладия, нанесенных на гамма-оксид алюминия, для парциального окисления пропана 710

ЗД-2-12
Шаркина В.И., Серегина Л.К., Волченкова С.А., Дульнев А.В.
Особенности оксалатной технологии при получении СТК 712

ЗД-2-13
Тедеева М.А., Машкин М.Ю., Прибытков П.В.
Влияние текстурных характеристик носителя на активность Cr-содержащих катализаторов в реакции дегидрирования пропана с участием CO_2 714

Секция 3: Промышленные катализаторы и каталитические процессы 716

ЗД-3-1
Архипова И.А., Петрова Е.Г., Заглядова С.В., Фадеев В.В., Чернышева Е.А.
Изучение активности разработанных катализаторов гидрооблагораживания вакуумного газойля 716

ЗД-3-2
Демихова Н.Р., Киреев Г.А., Глотов А.П.
Микро-мезопористый катализатор на основе цеолита ZSM-5 для изомеризации ароматической фракции С-8 718

ЗД-3-3
Макрушин Н.А., Дульнев А.В., Садовников А.А., Кашинская А.В., Трошина В.А.
Промышленные катализаторы в производстве водорода 720

ЗД-3-4
Мамедова М.Т., Абасов С.И., Искендерова А.А., Иманова А.А., Алиева А.А., Насирова Ф.М.
Стабильность низкотемпературных сульфатированных цирконий диоксидных катализаторов изомеризации газового бензина 722

ЗД-3-5
Назарова Г.Ю., Ивашкина Е.Н., Самсонов И.А., Антонов А.В.
Влияние качества сырья каталитического крекинга на технологический режим работы реакторно-регенераторного блока промышленной установки 724

ЗД-3-6
Назарова Г.Ю., Ивашкина Е.Н., Мальцев В.В.
Разработка математической модели процесса каталитического крекинга на основе данных с лабораторной установки со стационарным слоем катализатора 726

ЗД-3-7
Соляников В.М., Психа Б.Л., Петров Л.В.
Поглощение кислорода тройной системой эпоксид стирола-гидрохинон-пиридин в растворе водного трет.бутанола 728

ЗД-3-8
Шакиров И.И.
Пассивация тяжелых металлов на цеолитсодержащих катализаторах крекинга 730

ЗД-3-9
Кифятов В.Р., Зайнуллин Р.З., Губайдуллин И.М., Губайдуллин И.И.
Программный комплекс для оптимальной компоновки катализаторами реактора процесса гидроочистки 732

Секция 4: Перспективные катализаторы и каталитические процессы 734

ЗД-4-1
Акишина Е.А., Дикусар Е.А., Филиппович Л.Н., Поликарпов А.П.
Сульфокатионит ФИБАН К-1 в синтезе 14-замещенных 14*H*-дибензо[a,j]ксантенов 734

ЗД-4-2
Алиева А.З., Керимова У.А., Юнусов С.Г., Алескерова С.М.
Жидкофазное аэробное окисление пентадекана в присутствии Ni нафтената, обработанного ультразвуком 736

ЗД-4-3
Алиева Н.М., Алиева А.А., Керимова У.А., Мамедов Ф., Гамзаева Г.Н., Мамедов Э.Э.
Размеры наночастиц и распределение оксидных катализаторов в суспензиях и коллоидах 737

ЗД-4-4
Атласкина М.Е., Маркин З.А., Смородин К.А., Крючков С.С., Степакова А.Н., Толмачева М.А., Атласкин А.А., Казарина О.В., Воротынцев И.В.
Каталитическая переработка диоксида углерода в карбонаты: оптимизация параметров процесса 739

ЗД-4-5
Аулов М.С., Минцев А.А., Юрьева А.А.
Особенности фазовых переходов в цеолитах типа MFI 741

ЗД-4-6
Афокин М.И., Старожицкая А.В., Матевосян, Д.В., Баженов С.Д.
Прямой синтез жидких углеводородов из CO_2 с использованием гибридных сокристаллизованных цеолитных структур 743

ЗД-4-7
Ахундова К.М., Юнусов С.Г., Ибрагимова М.Дж., Заманова Л.С., Ибрагимова З.М., Агаев У.И.
Олигомеризация альфаолефинов в присутствие Al-RCl каталитических систем 744

ЗД-4-8
Белоусов А.С., Пархачева А.А., Сулейманов Е.В.
Кинетика и механизм фотокаталитического разложения органических соединений на гетеропереходах II типа Bi_2WO_6/WO_3 746

ЗД-4-9
Бикяшев Э.А., Назаренко А.В., Зайченко С.Б.
Синтез оксида олова из водорастворимых прекурсоров и окислением сульфидного шаблона, их роль в процессах фотокаталитического и сонофотокаталитического окисления родамина Б 748

ЗД-4-10
Тонкова А.А., Бикяшев Э.А., Михейкин А.С., Зайченко С.Б.
Фотокаталитическая деградация тетрациклина в присутствии фосфидированного g-C_3N_4 в ультрафиолетовом и видимом диапазонах 750

ЗД-4-11
Будникова Ю.Б., Васильева М.С., Егоркин В.С.
Пленочные гетероструктуры $CoWO_4$-WO_3-TiO_2, сформированные методом плазменно-электролитического оксидирования на титане 752

ЗД-4-12
Виноградов К.Ю., Давыдов В.М., Шафигулин Р.В., Буланова А.В.
Влияние условий синтеза на каталитическую активность углеродных материалов, допированных фталоцианинами кобальта и меди 754

ЗД-4-13
Витковская Р.Ф., Петров С.В., Румынская И.Г., Шагров С.Д.
Трикотажный полимерный катализатор для окисления органических примесей в сточных водах 756

ЗД-4-14
Головачева А.А., Казарина О.В., Марков А.Н., Маркин З.А., Головкина А.И.
Разработка мультифункциональных микропористых ионных полимеров для адсорбции и каталитической конверсии CO_2 в циклические карбонаты 758

ЗД-4-15
Гусейнова Э.А., Агагусейнова М.М., Сафарова С.Р.
Влияние продуктов уплотнения на показатели процесса каталитического оксикрекинга вакуумного газойля 760

ЗД-4-16
Дергунова Е.С.
Фермент уреаза – ключевой участник процесса биоминерализации 762

ЗД-4-17
Дробаха Г.С., Дробаха Е.А., Дуденков И.В., Ермакова Е.А.
Черный титанат калия как катализатор окисления CO 764

ЗД-4-18
Елиманова Г.Г., Нуруллина Н.М., Харлампиди Х.Э.
Каталитическое эпоксидирование октена-1 гидропероксидом трет-бутила 766

ЗД-4-19
Елисеев О.Л., Чернавский П.А., Казанцев Р.В., Еремина Е.В.
Кобальтовые катализаторы синтеза Фишера–Тропша, нанесенные на карбонизированную шпинель 767

ЗД-4-20
Ефимов С.А., Пшеницын М.Б., Одинцов А.А., Антонов А.Ю., Боева О.А.
Изучение каталитических систем на основе наночастиц металлов I-Б группы методами термопрограммируемых реакций окисления и восстановления 769

ЗД-4-21
Жирнова Е.Д., Травкина О.С.
Новые каталитические системы на основе иерархического цеолита MCM-22 771

ЗД-4-22
Морозова О.В., Васильева И.С., Шумакович Г.П., Зайцева Е.А., Ярополов А.В.
Ферментативный синтез функциональных полимеров в глубоком эвтектическом растворителе на основе бетаина и глицерина 773

ЗД-4-23
Зульфугарова С.М., Алескерова З.Ф., Азимова Г.Р.
Cu-Mn-Fe оксидные каталитические системы для низкотемпературного окисления монооксида углерода 775

ЗД-4-24
Керимова-Джафарова У.Н., Кондратенко Е.В.
Изучение процесса углекислотной конверсии метана в присутствии наночастиц переходных металлов нанесенных на различные типы носителя 777

ЗД-4-25
Корешкова Д.А., Симакова И.Л.
«One-pot» переработка возобновляемого растительного компонента цитраля в ценный коммерческий продукт ментол 779

ЗД-4-26
Кузнецова И.И., Лебедева О.К., Культин Д.Ю., Кустов Л.М.
Модифицированные катализаторы на основе Fe-наночастиц для увеличения эффективности электрохимической реакции синтеза аммиака 781

ЗД-4-27
Курганова Е.А., Кошель Г.Н., Фролов А.С., Кабанова В.С., Баёв Е.И.
Органокатализ – перспективы применения в переработке нефтехимического сырья..... 783

ЗД-4-28
Лебедев И.В., Марцинкевич Е.М., Брук Л.Г.
Научные основы технологии получения димерных продуктов сопряжённым процессом конденсации-гидрирования кетонов на полифункциональных катализаторах 785

ЗД-4-29
Марченко А.В., Ефимов И.М., Арефьева О.Д., Васильева М.С.
Оптимизация состава и температуры прокаливания фотокатализаторов ZnO/SiO_2, полученных на основе биогенного кремнезема 787

ЗД-4-30
Нагорнова О.А., Фосс Л.Е., Шабалин К.В., Якубов М.Р., Борисов Д.Н.
Катализ ионитами на основе нефтяных асфальтенов..... 789

ЗД-4-31
Никитёнок А.В., Иванов Д.П., Бабушкин Д.Э., Кузьмин А.О.
Сернокислотное алкилирование изоалканов олефинами в микроэмульсионной среде по типу Винзор III 791

ЗД-4-32
Осадчая Т.Ю., Афинеевский А.В.
Получение карвеола гидрированием карвона в мягких условиях реакции..... 793

ЗД-4-33
Отопкова К.В., Есипович А.Л., Байдаченко В.Е., Смирнов М.А.
Гиперсульфированные катиониты в качестве катализатора в процессе этерификации жирных кислот 795

ЗД-4-34
Пшеницын М.Б., Ефимов С.А., Одинцов А.А., Жаворонкова К.Н., Боева О.А.
Каталитические свойства биметаллических наночастиц на основе меди и серебра в реакциях гомообмена водорода 797

ЗД-4-35
Родин В.Ю., Новоторцев Р.Ю., Магдалинова Н.А.
Рисовая шелуха как источник модифицированных носителей для никелевых катализаторов метанирования CO_2 799

ЗД-4-36
Синицин С.А., Шуляка С.Е.
Энергоэффективная технология углекислотной конверсии метана 801

ЗД-4-37
Старожицкая А.В., Магомедова М.В., Галанова Е.Г., Давыдов И.А., Цаплин Д.Е.
Цеолиты с сокристаллизованной гибридной структурой в реакции синтеза олефинов из диметилового эфира 803

ЗД-4-38
Тарасов А.М., Дубков С.В., Сорокина Л.И., Кружалина М.Д., Козлов Д.В., Трегубов А.В., Громов Д.Г.
Синтез одномерных нанокристаллов TiO_2 для применения в газовом фотокатализе 805

ЗД-4-39
Татаринова Т.В., Скворцова Л.Н., Болгару К.А.
Фотокаталитическое генерирование водорода из карбоновых кислот на Ta-содержащих композитах в условиях видимого света 806

ЗД-4-40
Токранов А.А., Требунских К.А., Токранова Е.О., Шафигулин Р.В., Буланова А.В.
Влияние природы металла-модификатора на селективность допированного церием мезопористого силикагеля в реакции гидрирования смеси гексин-1/гексен-1 808

ЗД-4-41
Шилова Е.В., Фукина Д.Г., Румянцева В.О., Сулейманов Е.В.
Исследование композитных фотокатализаторов на основе ПММА 810

ЗД-4-42
Шаркина В.И., Серегина Л.К., Макрушин Н.А.
Катализатор СТК, не содержащий оксид железа 812

ЗД-4-43
Шуляка С.Е., Синицин С.А.
Перспективный катализатор углекислотной конверсии метана 814

ЗД-4-44
Яковлева Н.М., Степанова К.В., Кокатев А.Н., Лукиянчук И.В., Курявый В.Г., Дмитриев И.Н.
Каталитически активные композиты $Ti/TiO_2/MnO_2$ на пористых порошковых материалах из губчатого титана 816

ЗД-4-45
Докучаев И.С., Максимов Н.М., Голиков Г.О., Тыщенко В.А.
Исследование влияния водорода на результаты крекинга гудрона в присутствии отработанного регенерированного катализатора гидроочистки 818

ЗД-4-46
Докучаев И.С., Максимов Н.М., Волобуев А.В., Тыщенко В.А.
Исследование превращения гудрона в присутствии регенерированного отработанного катализатора гидроочистки 820

ЗД-4-47
Шестакова В.С., Красников Д.В., Рагинов Н.И., Дмитриева В.А., Пал А.К., Гольдт А.Е., Насибулин А.Г.
Получение и исследование катализаторов на основе переходных металлов для производства бирюзового водорода 822

СД-4-48
Иванова М.С., Томский К.О.
Очистка газовых выбросов от кислых компонентов во фторсодержащих средах 824

ЗД-4-49
Яроцкий С.В., Скляренко А.В.
Использование биокатализа в тонком органическом синтезе 826

ЗД-4-50
Марков А.Н., Головачева А.А., Капинос А.А., Докин Е.С., Грачев П.П., Воротынцев А.В.
Синтез каталитических систем $Cu/ZnO/SiO_2$ с использованием метода индукционной потоковой левитации и определение каталитической активности в процессах получения метанола из CO_2 828

Список участников конгресса 830
Содержание. 8 61
Реклама. 9 07

РЕКЛАМНЫЕ СТРАНИЦЫ

ВНИИГАЗ СЕРТИФИКАТ

Сертификационный Центр

Учрежден ООО «Газпром ВНИИГАЗ» в 1998 г.

КАЧЕСТВО — НАША РАБОТА

- беспристрастность
- компетентность
- ответственность

Стандарты для эффективного бизнеса

Сертификация продукции, систем менеджмента: СДС ИНТЕРГАЗСЕРТ, СДС «Национальная система сертификации», СДС АНО «ИНТИ», СДС «Ростех»

Валидация и верификация парниковых газов

Обязательная сертификация продукции

Разработка и экспертиза стандартов

Испытания средств метрологического обеспечения

Экспертиза материального исполнения

Независимый аудит поставщиков

vniigaz-cert.ru
+7 (498) 657 45 18
info@ vniigaz-cert.ru

Компания Физлабприбор приглашает к сотрудничеству в области поставок материалов и оборудования по следующим направлениям:

ФЛП
ФизЛабПрибор

Аналитика

Колонки для аналитической хроматографии	• ВЭЖХ • Ионный обмен • Гель-проникающая • Хиральная • Газовая	YMC, TOSOH, Agilent, Restek, Waters, Merck, Shimadzu, Shodex и другие	Прямой дистрибьютор YMC и TOSOH Есть позиции на складе
Запчасти для хроматографов	• Краны • Фитинги • Лампы • Капилляры • Коннекторы	VICI, Agilent, Shimadzu, Waters, Rheodyne, аналоги от WICOM и другие	Есть позиции на складе
Растворители для ВЭЖХ и ЖХ-МС	• Ацетонитрил • 2-пропанол • МТБЭ • Этилацетат	Biosolve (Израиль)	Есть позиции на складе
Расходные материалы для хроматографии	• Шприц-фильтры • Виалы • Септы, крышки • Микрошприцы	Frisenette, ALWSCI, Wicom, HAWACH, Hamilton, Sartorius	Есть позиции на складе
Стандарты	• Фармакопейные • Вторичные фарм. стандарты • Аналитические	EP, USP, LGC, TRC	Срок поставки EP, USP 6-8 недель
Хим. реактивы	• Аналитическая химия • Микробиология • Органический синтез	Sigma, Carl Roth, TCI, LeapChem, Sorachim, Ludger и другие	
Материалы для анализа и очистки белков	• Белковый форез • Крио-ЭМ • Рентген-кристаллография • Кристаллизация белков • Колонки и сорбенты с белком А, белком G • Замена буфера	Protein Ark, Molecular Dimensions	

РАБОТАЕМ С 2006 ГОДА!

117587, г. Москва, Варшавское ш., д. 125Ж, корп. 5 (а/я 108)
Тел.: +7 (495) 9-888-725, +7 (495) 740-54-06
Email: info@fizlabpribor.ru

fizlabpribor.ru
fizlab.ru

Точность и надежность управления потоками газов и жидкостей

Решения для лабораторий и производств

Измерители и регуляторы расхода газа

расходы от 0,014 н.мл/мин до 10 000 н.л/мин

Измерители и регуляторы расхода жидкости

расходы от 2 г/ч до 1200 кг/ч

Измерители и регуляторы давления

регулирование давления «до себя», «после себя», «в объеме»

Газовые системы

индивидуальное решение под каждую конкретную задачу

СИГМ ПЛЮС ИНЖИНИРИНГ

Россия, 117342, Москва, ул. Введенского, д. 3

T: (495) 789-3664; 333-3325

E: sales7@siplus.ru

I: www.massflow.ru

ЛАБТЕСТ

ПОСТАВКА ОБОРУДОВАНИЯ И КОМПЛЕКТУЮЩИХ
ТЕХНИЧЕСКАЯ И МЕТОДИЧЕСКАЯ ПОДДЕРЖКА

www.lab-test.ru
info@lab-test.ru
+7495-256-24-84

*Компания **«НКЦ «ЛАБТЕСТ»** является официальным представителем **«Altamira Instruments»** и предлагает широкий ассортимент газо-адсорбционного оборудования.*

АДСОРБЦИОННОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

для исследования микро- и мезопористых материалов, а также цеолитов.

- Анализаторы удельной поверхности и пористости;
- Анализаторы газовой сорбции под высоким давлением;
- Анализаторы сорбционной емкости и кривых прорыва.

ХЕМОСОРБЦИОННОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

для исследование катализаторов: ТПО/ТПВ/ТПД реакции, импульсное титрование, in-situ определение ИК-спектров десорбции на кислотных/основных центрах.

- Анализаторы динамической хемосорбции;
- Лабораторные микрореакторы.

ПРОВЕДЕНИЕ ДЕМОНСТРАЦИОННЫХ АНАЛИЗОВ ВАШИХ ОБРАЗЦОВ В НАШЕЙ ЛАБОРАТОРИИ!

ПОСТАВКА ОБОРУДОВАНИЯ | ПОДБОР КОМПЛЕКТУЮЩИХ | МЕТОДИЧЕСКАЯ ПОДДЕРЖКА | ТЕХНИЧЕСКОЕ ОБСУЖИВАНИЕ

119071, Москва, Ленинский пр. 19, стр.1, +7 495 256-24-84, info@lab-test.ru, www.lab-test.ru

РИОС
инжиниринг

Комплексные решения для нефтегазовой промышленности

ООО "РИОС-Инжиниринг" – команда опытных специалистов, предлагающая широкий спектр услуг для предприятий нефтехимической, нефтегазовой промышленности и катализаторных производств. Компания успешно реализует проекты, опираясь на передовые научные разработки и современное программное обеспечение. Основной целью является создание эффективных производств, способствующих экономическому развитию России.

Системный подход и научное сотрудничество

Компания использует комплексный подход при работе с заказчиками, осуществляя полный спектр услуг от проектирования до энергосервиса. Компания поддерживает научное сотрудничество с ведущими российскими научно-исследовательскими организациями, что позволяет воплощать передовые научные разработки в реальные технологии.

Цифры и факты: Более 15 лет на рынке

15+
Лет на рынке

70+
Проектов

30+
Сотрудников

ООО "РИОС-Инжиниринг" успешно работает на рынке более 15 лет, реализовав свыше 70 проектов. В штате компании - более 30 высококвалифицированных сотрудников.

Проектирование: От базовых проектов до 3D-моделирования

ООО "РИОС-Инжиниринг" предоставляет полный спектр услуг в области проектирования, включая:

- Разработку базовых проектов и новых технологий.
- Технико-экономическое обоснование и расчет эффективности инвестиций.
- Разработку проектов для вновь строящихся и реконструируемых производств.
- 3D проектирование и моделирование сложных технологических объектов.
- Техническую экспертизу проектной документации и подготовку исходных данных для ПИР.
- Авторский надзор за изысканиями, проектированием и строительством объектов.

Энергоинжиниринг: Повышение эффективности и конкурентоспособности НПЗ

Компания предлагает экономически обоснованные технологические решения, направленные на повышение энергетической эффективности нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ).
Это включает в себя:

- Разработку решений с применением методов пинч-анализа.
- Повышение операционной эффективности действующих и реконструируемых технологических установок на НПЗ любой мощности.

Сервисный инжиниринг: Нормативно-техническая документация и сопровождение

Компания предоставляет услуги сервисного инжиниринга, в том числе:

- Разработку нормативно-технической и технологической документации проекта.
- Техническое сопровождение проектов.
- Разработку высокоэффективных схем НПЗ малой мощности.
- Руководство пусконаладочными работами на промышленных установках и производствах.
- Подготовку и обучение технологического персонала.

Контакты

- г. Омск, 644065, ул. Нефтезаводская, 42а
- Телефон: +7 (3812) 98-60-97, +7 (3812) 98-60-98
- E-mail: **office@rios.center**

https://rios.center/

РИОС
инжиниринг

Блочно-модульные установки

Преимущества блочно-модульных технологий,
предлагаемых ООО "РИОС-Инжиниринг" для проектирования мини-НПЗ:

Быстрая установка

Сокращение сроков строительства и ввода в эксплуатацию

Гибкость

Легкая адаптация к различным требованиям и условиям

Экономия

Снижение затрат на проектирование, строительство и обслуживание

Этапы проектирования

1. **Пилотные испытания**
2. **Базовый проект**
3. **Техническая документация на блок-модули для экспертизы промышленной безопасности**
4. **Проектная документация**
5. **Рабочая документация**
6. **Поставка оборудования**
7. **Авторский надзор за ходом строительства**
8. **Поставка катализаторов, техсопровождение загрузки, активации, пуска, выхода на режим, эксплуатации в первом межрегенерационном периоде и регенерации**

https://rios.center/

РИОС инжиниринг

ИК-спектрометрия

Китай

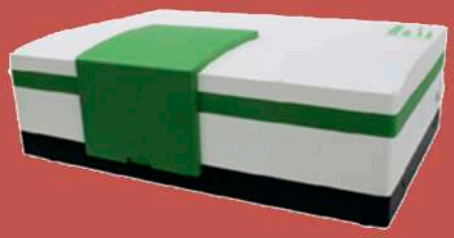
IR6000
7800 ... 350 см$^{-1}$

- Разрешение 0,8 см$^{-1}$
- Предъюстированная оптика, не требующая настройки
- Мощное программное обеспечение

IR8000
7800 ... 350 см$^{-1}$

- Разрешение 0,8 см$^{-1}$
- Предъюстированная оптика, не требующая настройки
- Мощное программное обеспечение

IR9000MaxR
7800 ... 350 см$^{-1}$



- Разрешение 0,8 см$^{-1}$
- Предъюстированная оптика, не требующая настройки
- Мощное программное обеспечение

Раман-спектрометры и микроскопы

RamanLife, Россия

Раман-спектрометр

- Не требует подготовки пробы
- Лабораторный

Раман-спектрометр

- 4000 ... 120 см$^{-1}$
- 4 модификации лазера: 532, 638, 785 или 1064 нм на выбор
- База более 20000 характеристических спектров
- портативный

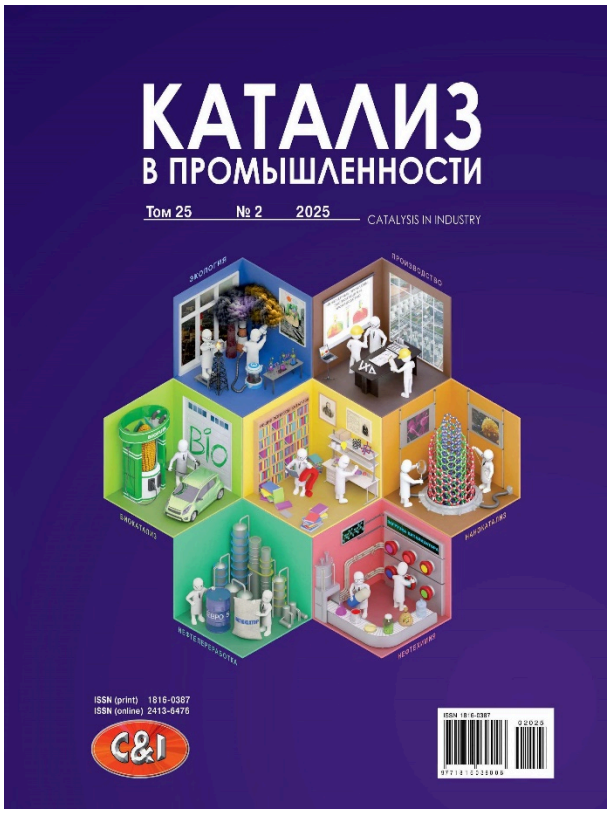
Раман-микроскоп

- Минимальная подготовка пробы
- 2D спектральное картирование образца, совмещение спектральной карты с видимым изображением поверхности

www.dia-m.ru

Журнал
“Катализ в промышленности”

Журнал “Катализ в промышленности» издается с 2001 года. Учредителями журнала являются Сибирское отделение РАН, Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН и ООО “Калвис”, издателем журнала - ООО “Калвис”. С 2009 года издательство Pleiades Publishing Ltd. издает переводную версию журнала “Catalysis in Industry”, которая распространяется за рубежом издательством Springer.



“Катализ в промышленности” – рецензируемый журнал, который охватывает следующие тематические области: производство и использование катализаторов для различных отраслей промышленности, каталитические процессы и теоретические основы промышленного катализа и технологий, достижения в области катализа, историю катализа. Журнал знакомит читателей с результатами оригинальных научных и прикладных исследований по перспективным направлениям в области катализа, с опытом промышленной эксплуатации катализаторов и каталитических технологий, с актуальными проблемами в сфере производства и способами их решения, освещает итоги прошедших научных форумов, информирует о предстоящих значимых событиях.

Журнал «Катализ в промышленности» индексируется в РИНЦ, Russian Science Citation Index (RSCI), входит в Белый список научных журналов (2 уровень) и Перечень ВАК. Переводная версия журнала “Catalysis in Industry” включена в международные базы данных Web of Science (Q4), Scopus (Q4).

Периодичность – 6 номеров в год.

Главный редактор: академик РАН В.Н. Пармон

Заместители главного редактора: д.х.н. А.В. Лавренов, д.х.н. Д.Ю. Мурзин

Ответственный секретарь: к.х.н. Е.С. Юдина

Контакты редакции: Россия, 119 049, г. Москва, а/я 28, ООО «Калвис»,
редакция журнала «Катализ в промышленности»
тел. +7 963 664 77 65, e-mail: ctls@kalvis.ru
Сайт журнала: https://www.catalysis-kalvis.ru/jour/index

Научное издание

РОСКАТАЛИЗ. V Российский конгресс по катализу

21−26 апреля 2025 года, Санкт-Петербург, Россия

Сборник тезисов

Под общей редакцией: академика В.И. Бухтиярова, д.х.н. О.Н. Мартьянова, к.х.н. М.О. Казакова, к.х.н. Д.И. Потемкина

Тезисы подвергнуты мягкой редакторской правке, ответственность за содержание тезисов остается за авторами

Составители: М.С. Суворова, С.С. Логунова

Компьютерная обработка: Ю.В. Климова, Т.О. Барсуков

Обложка: Е.К. Казакова

Издатель:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

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

Сибирского отделения Российской академии наук»

630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5, ИК СО РАН

http://catalysis.ru

E-mail: bic@catalysis.ru Тел.: +7 383 330 67 71

Электронная версия:

Издательский отдел Института катализа СО РАН

E-mail: pub@catalysis.ru Тел.: +7 383 326 97 15

Объём: 115 МБ. Подписано к размещению: 18.04.2025.

Адрес размещения:
https://catalysis.ru/resources/institute/Publishing/Report/2025/roscatalysis.jpg

ISBN 978-5-906376-59-6