# РОСКАТАЛИЗ

IV РОССИЙСКИЙ КОНГРЕСС ПО КАТАЛИЗУ

20-25 СЕНТЯБРЯ 2021 КАЗАНЬ, РОССИЯ

# СБОРНИК ТЕЗИСОВ

КАЗАНЬ – 2021

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

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
профессионального образования
«Казанский (Приволжский) федеральный университет»

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

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 учреждение науки
«Федеральный исследовательский центр
«Казанский научный центр Российской академии наук»

Общественная организация
«Республиканское химическое общество им. Д.И. Менделеева Татарстана»

Научный совет по катализу Отделения химии и наук о материалах РАН

# IV Российский конгресс по катализу

# «РОСКАТАЛИЗ»

*20 - 25 сентября 2021 г.*

*Казань*

# СБОРНИК ТЕЗИСОВ

***http://conf.nsc.ru/RusCat-2021/ru***

Новосибирск – 2021

УДК 544.47+66.097
ББК 24.54
Р764

Р764 **РОСКАТАЛИЗ. IV Российский конгресс по катализу** : Сборник тезисов докладов (20-25 сентября 2021 г., Казань, Россия)
[Электронный ресурс] / под редакцией акад. В.И. Бухтиярова, акад. В.Н. Пармона, д.х.н. Д.В. Козлова, к.х.н. Д.А. Шляпина
– Новосибирск : Институт катализа СО РАН, 2021.

– ISBN 978-5-906376-37-4

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

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

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

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 учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук»

Общественная организация «Республиканское химическое общество им. Д.И. Менделеева Татарстана»

Научный совет по катализу Отделения химии и наук о материалах РАН

Сборник включает тезисы пленарных и ключевых лекций, устных, стендовых и заочных докладов:
Секция 1. Фундаментальные основы катализа.
Секция 2. Перспективные катализаторы и каталитические процессы
Секция 3. Катализаторы и каталитические процессы для энергетики будущего
Секция 4. Промышленные катализаторы и каталитические процессы

Молодёжная школа по катализу "Физико-химические методы исследования – ключ к пониманию принципов каталитического действия"

Круглый стол «Катализ в добыче и переработке тяжелой и нетрадиционной нефти»

УДК 544.47+66.097
ББК 24.54

ISBN 978-5-906376-37-4 © Институт катализа СО РАН, 2021

## ОРГАНИЗАТОРЫ КОНГРЕССА

- Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
  «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»
- Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования
  «Казанский (Приволжский) федеральный университет»
- Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
  «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»
- 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 учреждение науки
  «Федеральный исследовательский центр
  «Казанский научный центр Российской академии наук»
- Общественная организация
  «Республиканское химическое общество им. Д.И. Менделеева Татарстана»
- Научный совет по катализу Отделения химии и наук о материалах РАН

## При поддержке

*Министерство науки и высшего образования Российской Федерации*

*Правительство Республики Татарстан*

## ЗОЛОТЫЕ ПАРТНЕРЫ КОНГРЕССА

ПАО "Газпром нефть"

ООО "Реолгрейд сервис"

## БРОНЗОВЫЕ ПАРТНЕРЫ КОНГРЕССА

ООО «ФИЗЛАБПРИБОР»

ООО "Сервис-центр "ХромоСиб"

ООО "Глювекс"

ООО «Сайтегра»

ООО «НКЦ «ЛАБТЕСТ»

ООО «Сигм плюс инжиниринг»

ООО «ЭЛЕМЕНТ»

ООО «НПФ «Мета-хром»

## Информационная поддержка

*Журнал «Кинетика и катализ»*

*Журнал «Катализ в промышленности»*

*Журнал Прикладной Химии*

*Журнал Нефть. Газ. Новации*

*Научно-технический журнал Мир Нефтепродуктов*

*Информагентство «Девон»*

*Научно-технический журнал «Лаборатория и производство»*

# НАУЧНЫЙ КОМИТЕТ КОНГРЕССА

***ПРЕДСЕДАТЕЛИ:***

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

**Гафуров Ильшат Рафкатович**, Казань
доктор экономических наук, кандидат физико-математических наук, профессор, ректор Казанского (Приволжского) федерального университета

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

***СОПРЕДСЕДАТЕЛИ:***

**Алдошин Сергей Михайлович**, Москва
академик РАН, доктор химических наук, профессор, научный руководитель ИПХФ РАН

**Егоров Михаил Петрович**, Москва
академик РАН, доктор химических наук, профессор, директор ИОХ РАН

**Калмыков Степан Николаевич**, Москва
член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор, декан химического факультета МГУ

**Максимов Антон Львович**, Москва
член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор, директор ИНХС РАН

**Синяшин Олег Герольдович**, Казань
академик РАН, доктор химических наук, профессор, научный руководитель направления Химия ИОФХ им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН

***ЧЛЕНЫ КОМИТЕТА***

**Берлин Александр Александрович**, Москва
академик РАН, доктор химических наук, профессор, научный руководитель ИХФ РАН

**Дедов Алексей Георгиевич**, Москва
академик РАН, доктор химических наук, профессор РГУ нефти и газа, зав. кафедрой, директор ИННК

**Джемилев Усеин Меметович**, Уфа
член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор, научный руководитель УНЦ РАН, научный руководитель ИНК РАН

**Исмагилов Зинфер Ришатович**, Кемерово
академик РАН, доктор химических наук, профессор, научный руководитель ФИЦ УУХ СО РАН

**Казаков Юрий Михайлович**, Казань
доктор технических наук, врио ректора ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

**Калюжный Сергей Владимирович**, Москва
доктор химических наук, профессор, Советник Председателя Правления по науке — Главный ученый ООО «УК «РОСНАНО»

**Капустин Владимир Михайлович**, Москва
доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии переработки нефти ФГАОУ ВО «РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина»

**Карасик Андрей Анатольевич**, Казань
доктор химических наук, профессор руководитель ИОФХ им. А.Е. Арбузова обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН

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

**Ламберов Александр Адольфович**, Казань
доктор технических наук, профессор, заместитель директора по связям с промышленностью и коммерциализации, КФУ / Химический институт им. А.М. Бутлерова / директорат химического института им. А.М. Бутлерова

**Лихолобов Владимир Александрович**, Новосибирск
член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор,
главный научный сотрудник ИК СО РАН

**Нургалиев Данис Карлович**, Казань
доктор геолого-минералогических наук, профессор, проректор по научной деятельности КФУ

**Стахеев Александр Юрьевич**, Москва
доктор химических наук, профессор, заместитель директора ИОХ РАН,
заведующий Лабораторией катализа нанесенными металлами и их оксидами

**Степкин Дмитрий Борисович**, Москва
ПАО «СИБУР Холдинг», директор блока «Корпоративный НИОКР»

**Стороженко Павел Аркадьевич**, Москва
академик РАН, доктор химических наук, профессор, научный руководитель – первый заместитель управляющего директора ГНЦ РФ ФГУП «ГНИИХТЭОС»

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

# ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

***ПРЕДСЕДАТЕЛЬ:***

| | |
|---|---|
| Бухтияров Валерий Иванович | Институт катализа СО РАН, Новосибирск |

***ЗАМЕСТИТЕЛИ ПРЕДСЕДАТЕЛЯ***

| | |
|---|---|
| Козлов Денис Владимирович | Институт катализа СО РАН, Новосибирск |
| Стойков Иван Иванович | Казанский федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань |
| Шляпин Дмитрий Андреевич | Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Омск |
| Карасик Анжелика Игоревна | Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова - Обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Казань |

***ЧЛЕНЫ КОМИТЕТА***

***научное сопровождение***

| | |
|---|---|
| Адонин Николай Юрьевич | Институт катализа СО РАН, Новосибирск |
| Алексеева Мария Валерьевна | Институт катализа СО РАН, Новосибирск |
| Брыляков Константин Петрович | Институт катализа СО РАН, Новосибирск |
| Бухтиярова Марина Валерьевна | Институт катализа СО РАН, Новосибирск |
| Ведягин Алексей Анатольевич | Институт катализа СО РАН, Новосибирск |
| Дубинин Юрий Владимирович | Институт катализа СО РАН, Новосибирск |
| Загоруйко Андрей Николаевич | Институт катализа СО РАН, Новосибирск |
| Заикина Олеся Олеговна | Институт катализа СО РАН, Новосибирск |
| Казаков Максим Олегович | Институт катализа СО РАН, Новосибирск |
| Каичев Василий Васильевич | Институт катализа СО РАН, Новосибирск |
| Козлова Екатерина Александровна | Институт катализа СО РАН, Новосибирск |
| Ощепков Александр Геннадьевич | Институт катализа СО РАН, Новосибирск |
| Петров Роман Владимирович | Институт катализа СО РАН, Новосибирск |
| Яковлев Вадим Анатольевич | Институт катализа СО РАН, Новосибирск |

***техническое сопровождение:***

| | |
|---|---|
| Ершова Анна Михайловна | Институт катализа СО РАН, Новосибирск |
| Спиридонов Алексей Алексеевич | Институт катализа СО РАН, Новосибирск |
| Суворова Марина Сергеевна | Институт катализа СО РАН, Новосибирск |

***СЕКРЕТАРЬ***

| | |
|---|---|
| Логунова Светлана Сергеевна | Институт катализа СО РАН, Новосибирск |

# ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ
# ПЛ-1 – ПЛ-6

## ПЛ-1
## Альтернативная энергетика

Кашин А.М.
*АО "Группа компаний ИнЭнерджи", Москва, Россия*
*a.kashin@inenergy.ru*

## ПЛ-2
## Катализ в химии элементоорганических соединений

Стороженко П.А.
*Государственный научный центр Акционерное общество «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений, Москва, Россия*
*bigpastor@mail.ru*

В химии элементоорганических соединений без применения катализаторов невозможно получение многих ценных востребованных продуктов.

Одним из важнейших каталитических процессов в этой области является прямой синтез кремний- и германийорганических соединений из металлургического кремния и германия, соответственно. Механизм гетерогенного каталитического топохимического процесса прямого синтеза до сих пор в полной мере неизвестен. Общепринятыми являются следующие представления о механизме каталитической активности меди в прямом синтезе органохлорсиланов: реакция протекает между поверхностными атомами кремния и абсорбированными газообразными реагентами при катализе медью и при участии промоторов; каталитическую активность медь проявляет через образование интерметаллических соединений с кремнием. Вопросами прямого синтеза кремнийорганических соединений, начиная от изучения механизма процесса до создания крупнотоннажных производств, ГНИИХТЭОС занимается более 50 лет. В настоящее время в институте проводятся работы по расширению сырьевой базы получения кремнийорганических мономеров, включая альтернативные бесхлорные методы синтеза соединений, имеющих связь Si–C.

Изучен каталитический процесс прямого синтеза алкоксисиланов из металлургического кремния и низших спиртов – метилового и этилового в среде высококипящего растворителя. Разработаны оптимальные условия активации контактной массы – перемешивание в токе водорода в течение 0,5-2,5 часов с ее последующей выдержкой при выключенной мешалке 1-2 часа при 220÷250°C, а также синтез высокоактивного катализатора - наноразмерного CuCl(I). Найдены оптимальные условия проведения этой реакции: органический растворитель, температура, катализатор и его количество. В результате достигнута конверсия кремния более 70% и селективность по триэтоксисилану до 98%.

Разработан способ получения $SiH_4$ и $MeSiH_3$ высокой чистоты диспропорционированием триэтоксисилана на гомогенных и гетерогенных катализаторах. Показано, что наиболее эффективным гомогенным катализатором является трет-бутилат калия, а гетерогенным – обработанная спиртовым раствором щелочи слабоосновная анионообменная смола IRA-96.

Для получения силоксановых полимеров широко используется метод, основанный на раскрытии кольца циклосилоксанов под действием различных агентов, расщепляющих связь Si–O. Одним из оптимальных агентов, используемых для этих целей, является гидроксид тетраметиламмония (ТМАГ). В ГНИИХТЭОС разработан метод (электродиализ) и аппарат для получения этого катализатора, который выпускается в ГНИИХТЭОС под маркой ТМАГ-ЭД и

используется при получении, в частности, полидиорганосилоксановых каучуков с концевыми винильными группами с диапазоном вязкостей от 10 до 20 000 000 сП.

Большое значение в химии кремния и германия имеют реакции присоединения связи Э-Н (Э = Si, Ge) по кратным связям (C=C, C=C-C=C, C≡C, C=O, C≡N) различных непредельных соединений – реакции гидросилилирования и гидрогермилирования. При этом, варьируя структуру исходных реагентов, тип катализатора и условия проведения реакции можно изменять скорость процесса и порядок присоединения гидрида. В ГНИИХТЭОС были проведены обширные комплексные исследования по созданию новых каталитических систем и по разработке многих каталитических процессов на различных платиновых комплексах. Изучались кинетика, региоселективность, влияние различных добавок к катализатору, разных способов проведения реакций, закономерности образования побочных продуктов.

Полученные экспериментальные данные позволили оптимизировать технологию получения комплексных соединений платины с ненасыщенными органосилоксанами и обеспечили создание целого семейства кремнийорганических композиций различного назначения, нашедших широкое применение в промышленности, науке и медицине, например, высокочистые, биологически и химически инертные компаунды для глазного протезирования (СИЭЛ 159-330, СИЭЛ 159-465), для изготовления эндо- и экзопротезов грудной железы (СИЭЛ-159-356) и для контурной пластики мягких тканей (СИЭЛ И-1).

Были тщательно изучены процессы гидросилилирования этилена, пропилена (с привлечением квантово-химических расчетов), высших олефинов ($C_{14}$-$C_{18}$), непредельных соединений с аминными, перфторалкильными, перфторциклоалкильными, сложноэфирными, арильными, алкиларильными, эпоксидными, нитрильными и др. группами, гидросиланами с различным обрамлением атома кремния (Alk, Ar, AlkO и др.)

На основе полученных карбофункциональных силанов были синтезированы олигомерные жидкости, часть которых показала повышенную смазывающую способность, а некоторые могут быть использованы качестве защитных покрытий для оргстекла.

Большинство промышленных процессов, таких как производство (поли)эстеров, полиуретанов или вулканизация силиконов и другие практически значимые процессы, требуют применения катализаторов − оловоорганических соединений (ООС), которые, как известно, токсичны. Решением этой проблемы является прививка ООС к нерастворимой твердой основе. Для получения гетерогенных катализаторов оловоорганическую составляющую необходимо соединить с основой посредством химической связи. Более прочной связи ООС с основой можно было бы достигнуть использованием карбофункциональных ООС, однако их синтез, особенно в промышленном масштабе, представляет известные трудности. Определенные перспективы открываются использованием силилметил-станнанов с функциональными группами у атома кремния, простой и технологичный прямой синтез которых был разработан в ГНИИХТЭОС реакциями α-хлорметилсиланов с металлическим оловом или $SnCl_2$.

Эти катализаторы легко отделяются от продуктов реакции простой фильтрацией и могут многократно использоваться в последующих операциях.

## ПЛ-3

## Расчетная химия каталитических систем: скоро ли восстание машин?

Пидько Е.А.[1,2,3]

*1 – Делфтский технологический университет, Делфт, Нидерланды*

*2 – Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия*

*3 – Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия*

*e.a.pidko@tudelft.nl*

В современной химии и катализе расчетные методы заняли достойное место в инструментарии исследователей для характеризации и анализа механизмов реакций наравне с такими физико-химическими методами как ядерный магнитный резонанс, колебательная спектроскопия, фотометрия и рентгеновская дифракция [1,2]. Не будет преувеличением заметить, что сегодняшний прогресс в фундаментальных исследованиях каталитических систем в огромной степени основывается на результатах квантово-химических расчетов. Современные методы функционала электронной плотности достигли уровня точности, достаточного для обеспечения поддержки кинетических и спектроскопических исследований в катализе, и даже для направления экспериментального поиска новых улучшенных катализаторов для индустриально-важных химических процессов. Однако точность подобных расчетов, являющаяся краеугольным камнем теоретических исследований [3], упирается в несовершенство используемых моделей, развитие которых является ведущей темой данного доклада.

Точность квантово-химических методов и атомистических моделей каталитических систем особенно важны для разработки передовых прогностических моделей в катализе, которые требуют знания структуры активных центров на молекулярном уровне, механизма их действия и эволюции в условиях каталитического процесса. Традиционные статические модели, основанные на приближении ППЭ при 0К в пределе низкой концентрации реагента, не способны описать динамическую природу каталитических систем и, соответственно, не могут быть напрямую использованы для создания эфективных переносимых неэмпирических предсказательных моделей. Дальнейшее увеличение предсказательной способности теоретических исследований требует расширения и пересмотра моделей реакционной способностей каталитических систем с использованием «операндо» подходов, явно учитывающих условия реакции и структурную сложность образующихся каталитических ансамблей. В настоящем докладе вопросы точности моделирования каталитических систем будут рассмотрены на примере гомогенных катализаторов селективного гидрирования [4,5], катион-модифицированных цеолитов [6,7] и нанесенных оксидных систем [8].

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта для некомерческих организаций № 89-ДОН правительства Тюменской области.

**Литература:**

[1] C.J. Heard, L. Grajciar, A.A. Bondarenko, M.V. Polynski, J. Meeprasert, E. A. Pidko, P. Nachtigall, *Chem. Soc. Rev.* **2018,** *47*, 8307

[2] K. D. Vogiatzis, M. V. Polynski, J. K. Kirkland, J. Townsend, A. Hashemi, C. Liu, E. A. Pidko, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 2453

## ПЛ-3

[3] E.A. Pidko, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 4230
[4] W. Yang, I. Yu. Chernyshov, R.K.A. van Schendel, M. Weber, C. Müller, G.A. Filonenko, E.A. Pidko *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 12
[5] A. M. Krieger, E. A. Pidko *ChemCatChem* **2021**, *13*, 3517
[6] A. A. Kolganov, A.A. Gabrienko, I.Yu. Chernyshov, A.G. Stepanov, E.A. Pidko, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*, 24004
[7] Á. Szécsényi, E. Khramenkova, I.Yu. Chernyshov, G. Li, J. Gascon, E.A. Pidko *ACS Catal.* **2019**, *9*, 9276
8] J. Meeprasert, G. Li, E.A. Pidko *Chem. Commun*. **2021**, *57*, 7890

## ПЛ-4
## Прогресс в металлокомплексном катализе на рубеже 20 и 21 веков

Белецкая И.П.
*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*
*Химический факультет, Ленинские горы 1с3, Москва, 119991 Россия*
*beletska@org.chem.msu.ru*

На примере реакций кросс-сочетания и присоединения к кратным связям с образованием связей углерод-углерод и углерод-гетероатом (N, S, Se, P, O, Si, B) будут рассмотрены изменения, произошедшие в области металлокомплексного катализа: переход от катализа палладием к катализу медью и другими дешевыми и менее токсичными металлами, гетерогенизация комплексов металлов на разных подложках, а также новые пути синтеза (реакция Chan–Lam–Evans, функционализация аренов и гетероаренов с активацией связи C–H, фотокатализ).

Работа подготовлена при финансовой поддержке РНФ, проект 19-13-00223.

## ПЛ-5
## Электрокатализ в системах преобразования энергии

Ощепков А.Г.[1], Савинова Е.Р.[2]
*1 – Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*
*2 – Институт химии и процессов энергетики, окружающей среды и здоровья – университет Страсбурга, Страсбург, Франция*
*Oshchepkov@catalysis.ru, Elena.Savinova@unistra.fr*

Постепенный переход от ископаемого топлива к низкоуглеродной экономике, основанной на использовании возобновляемых источников энергии, является одним из основных глобальных вызовов, с которыми сталкивается человечество в настоящее время. Это, в свою очередь, повышает значимость электрохимических технологий, которые становятся важной составляющей современного технологического уклада. Одним из перспективных направлений представляется преобразование электрической энергии в химическую энергию экологически чистого, не содержащего углерода, топлива (например, водород), с последующим его преобразованием в электричество в топливных элементах.

Следует отметить, что разработка эффективных, долговечных и доступных материалов для электрохимических систем преобразования энергии невозможна без понимания механизма электрокаталитических процессов, протекающих на поверхности электрокатализатора, и факторов, определяющих их скорость. Существуют различные подходы для получения прямой или косвенной информации о структуре и составе активных центров электрокатализатора и промежуточных продуктов электрокаталитических реакций, а также их механизмов. Они включают использование электрохимических методов, *in situ* и *operando* спектральных и микроскопических методов, *ab initio* расчетов и кинетического моделирования.

В настоящей лекции мы проиллюстрируем перечисленные подходы, рассмотрев ряд важных электрокаталитических процессов, протекающих в низкотемпературных топливных элементах и электорлизерах, и обсудим примеры установления корреляций между структурой и составом активного компонента электрокатализатора и его активностью и стабильностью.

**Благодарности:** А.Г. Ощепков выражает благодарность РНФ за финансовую поддержку, проект № 21-73-00256.

## ПЛ-6
## Каталитические подходы переработки растительной биомассы

Яковлев В.А.
*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.

В работе сделан акцент на каталитическую переработку фурфурола – продукта гидролиза гемицеллюлоз, растительных липидов – триглицеридов жирных кислот, свободных жирных кислот, жидких продуктов быстрого пиролиза растительной лигноцеллюлозы, иловых осадков коммунальных очистных сооружений. В основе указанной переработки биосырья

лежат процессы селективного гидрирования, гидрогенолиза, гидроизомеризации и крекинга. Отдельно необходимо рассмотреть каталитические процессы окислительной карбонизации биомассы и глубокого окисления отходов жизнедеятельности человека на примере иловых осадков очистных сооружений. 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 Российского научного фонда, проект № 17-73-30032-П.

# КЛЮЧЕВЫЕ ЛЕКЦИИ
# КЛ-1 – КЛ-9

## КЛ-1

# Применение катализаторов для повышения эффективности добычи тяжелой нефти: от лабораторных исследований до промысловых испытаний

Варфоломеев М.А., Юань Ч., Вахин А.В., Нургалиев Д.К.
*Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия*
*Mikhail.varfolomeev@kpfu.ru*

В настоящее время в условиях ухудшения структуры запасов углеводородного сырья и возрастающего потребления энергии остро стоит проблема освоения трудноизвлекаемых запасов углеводородов, к которым, в частности, относятся тяжелые нефти. Выработанность ресурсов традиционных углеводородов необратимо приведет к тому, что тяжелая нефть станет важным ресурсом стабилизации и повышения уровня нефтедобычи. Сложности при добыче таких нефтей вызваны высокой вязкостью, плотностью и значительным содержанием смолисто-асфальтеновых веществ. Высокая энергоемкость применяемых тепловых технологий нефтедобычи требует использования принципиально новых технологических подходов. Одним из них может стать использование катализаторов. Закачка каталитических композиций на основе переходных металлов в продуктивный пласт может обеспечить повышение эффективности добычи тяжелой нефти при применении технологий внутрипластового горения и паротеплового воздействия. С одной стороны, катализаторы будут использованы для интенсификации процессов низкотемпературного и высокотемпературного окисления нефти и стабилизации фронта горения при закачке воздуха в нефтенасыщенную зону пласта. С другой стороны, они позволят достичь оптимальных условий для химической конверсии высокомолекулярных соединений в составе нефти. Результатом внутрипластового облагораживания тяжелой нефти является значительное повышение нефтеотдачи и улучшение качества добываемой продукции.

В работе представлены результаты систематического исследования, начиная от разработки и характеризации катализаторов процессов окисления нефти и акватермолиза, их тестирования в свободном объеме, пористой среде и при пластовых условиях в режиме фильтрации на образцах керна до промысловых испытаний на месторождениях. Показано, что разработанные каталитические композиции смещают температурный интервал процессов окисления нефти в более низкие значения, снижают энергию активации, особенно стадии высокотемпературного окисления, стабилизируют фронт горения, что подтверждается данными состава газообразных продуктов окисления нефти и объемом добытой нефти. Также при паротепловом воздействии они приводят к снижению содержания тяжелых компонентов в нефти (смолы, асфальтены) и уменьшению ее вязкости, существенно повышают коэффициент вытеснения и дебит скважин. Дальнейшее развитие и практическое использование результатов данной работы позволит найти широкое применения катализаторов в процессах добычи тяжелой нефти.

**Благодарности:** Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках соглашения № 075-15-2020-931.

## КЛ-2
## Современные методы анализа многокомпонентных смесей методом газовой хроматографии

Сидельников В.Н., Патрушев Ю.В., Шашков М.В.
*Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*
*vlad@catalysis.ru*

Хроматография является довольно консервативным, но наиболее доступным методом анализа сложных смесей органических соединений. Целью хроматографического анализа является разделение за минимальное время максимального количества соединений в анализируемой смеси. Совсем нечасто возникают решения, которые радикально влияют на эти параметры разделения. Данные решения относятся к таким элементам хроматографии, как новые способы проведения процесса разделения, новые хроматографические материалы и новые типы колонок.

Одной из относительно новых технологий разделения является комплексная двумерная хроматография (ГХ×ГХ). Метод двумерной газовой хроматографии позволяет решать сложные задачи аналитического разделения с одновременным использованием двух колонок различной полярности – полярной и неполярной. Пару колонок подбирают таким образом, что вторая колонка позволяет разделить вещества, разделение которых на первой затруднено или невозможно. Данный подход при использовании капиллярных колонок для ГЖХ (то есть с неподвижной жидкой фазой) позволяет эффективно разделять десятки тысяч компонентов в сложных смесях органических соединений с длиной углеводородной цепи от $C_5$ и более. Но у метода ГХ×ГХ есть ограничение. Оно связано с тем, что одна из колонок должна быть полярной, а колонки этого типа не обладают высокой термостабильностью по сравнению с неполярными колонками. И это ограничивало использование метода ГХ×ГХ для исследования высококипящих соединений.

Сравнительно недавно был открыт новый класс полярных и высокополярных неподвижных фаз для хроматографии – ионные жидкости (ИЖ). Преимущество ИЖ заключается в более высокой термостабильности по сравнению с любыми известными фазами аналогичной полярности. Колонки с ИЖ имеют уникальную селективность что, позволяет проводить разделения, которые ранее были невозможны. Использование ИЖ в двумерной хроматографии, позволило проводить высокоселективные разделения полярных соединений при повышенной температуре.

В прошлом году ГХ×ГХ была впервые использована для анализа легких углеводородов $C_1$-$C_5$, и оказалось, что данный подход приводит к существенному ускорению процессов разделения легких углеводородных газов по сравнению с разделением на обычной капиллярной колонке.

Еще одним современным достижением в области хроматографии стала разработка капиллярных и полунасадочных колонок, изготовленных на основе технологий микромеханики. Внедрение этих колонок и появление аппаратуры на их основе приводит к миниатюризации и удешевлению хроматографического оборудования, направленного на решение специализированных аналитических задач, решаемых методом газовой хроматографии.

## КЛ-3

# В чем разница между гомогенными и гетерогенными каталитическими системами в процессах органического синтеза?

Анаников В.П.
*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,*
*Ленинский проспект 47, Москва, 119991 Россия*
*val@ioc.ac.ru, http://AnanikovLab.ru*

Традиционно для решения задач органического синтеза используются как гомогенные, так и гетерогенные каталитические системы. Как показали работы нашей лаборатории, динамический катализ комплексами и наночастицами переходных металлов, нанесенными катализаторами, а также собственная каталитическая активность углеродных центров на поверхности, составляют универсальный и гибкий инструментарий для решения задач тонкого органического синтеза [1-3].

Открытие фундаментальной роли динамических явлений в катализе поменяло представление о функционировании катализаторов и поставило вопрос о взаимопревращении гомогенных и гетерогенных каталитических систем. Исследование динамических каталитических систем имеет ключевое значение для создания катализаторов нового поколения, обладающих свойствами динамической подстройки и пригодных для решения широкого круга практически важных задач [4].

В настоящем докладе анализируются современные исследования природы каталитических систем, и обсуждается достоинства и недостатки каждого из типов катализаторов. Существенное значение имеют вопросы интеграция передовых методов контроля типа каталитических систем [5], визуализации процессов с участием наноразмерных систем [6,7] и соответствие принципам устойчивого развития [8,9]. Важное значение имеет сравнение катализаторов на основе никеля и палладия и выбор оптимальных каталитически активных центров.

**Благодарности.** Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 19-13-00460.

**Литература:**

[1] Gordeev E.G., Pentsak E.O., Ananikov V.P., *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, 142, 8, 3784.
[2] Sakharova L.T., Gordeev E.G., Eremin D.B., Ananikov V.P., *ACS Catal.*, 2020, 10, 9872;
[3] Karlinskii B.Ya., Kostyukovich A.Yu., Kucherov F.A., Galkin K.I., Kozlov K.S., Ananikov V.P., *ACS Catal.*, 2020, 10, 11466.
[4] Prima D.O., Kulikovskaya N.S., Galushko A.S., Mironenko R.M., Ananikov V.P. "Transition metal “cocktail”-type catalysis", *Curr. Opinion in Green and Sustainable Chemistry* 2021, 100502. https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2021.100502
[5] Pentsak E.O., Eremin D.B., Gordeev E.G., Ananikov V.P., *ACS Catal.*, 2019, 9, 3070.
[6] Kashin A.S., Ananikov V.P., *Nature Rev. Chem.*, 2019, 3, 624.
[7] Kashin A. S., Degtyareva E. S., Eremin D. B., Ananikov V. P., *Nature Commun.*, 2018, 9, 2936.
[8] Egorova K.S., Ananikov V. P., Angew. *Chem. Int. Ed.*, 2016, 55, 12150.
[9] Kashin A.S., Galkin K.I., Khokhlova E.A., Ananikov V. P., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, 55, 2161.

## КЛ-4
## Микроволокнистые катализаторы: история и перспективы

Загоруйко А.Н.[1,2], Ковалев Е.В.[1], Лопатин С.А.[1,2], Бальжинимаев Б.С.[1]
*1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*
*2 – ООО «Утокс», Новосибирск, Россия*
*zagor@catalysis.ru*

Использование многоуровневого геометрического структурирования каталитических систем открывает путь для создания новых высокоэффективных типов катализаторов с улучшенной наблюдаемой активностью, высокой эффективностью массопереноса и низким перепадом давления. В течение последних 20 лет прорыв в этой области был достигнут за счет применения микроволокнистых, в частности, стекловолокнистых катализаторов (СВК) (рис.1). СВК демонстрируют высокую активность и стойкость к дезактивации в различных каталитических реакциях, таких как глубокое окисление летучих органических соединений, селективное окисление $H_2S$, окисление $SO_2$, селективное гидрирование ацетиленовых углеводородов и др. [1,2].

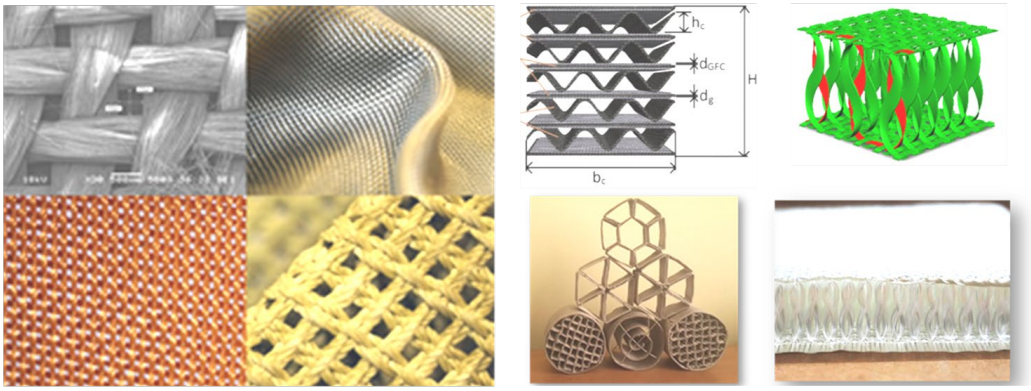


*Рис. 1. Различные СВК (слева) и структурированные системы на их основе (справа).*

В качестве активных компонентов в таких катализаторах могут использоваться различные благородные металлы (Pt, Pd и др.), а также оксиды переходных металлов (Cu, Fe, V, Ni и пр.).

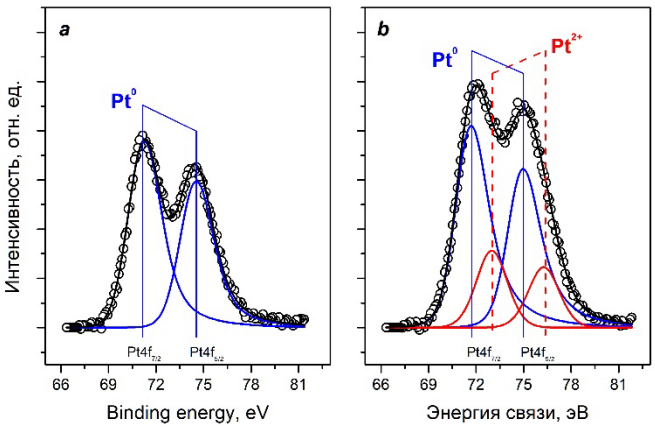



*Рис.2. Рентгеновские фотоэлектронные Pt 4f XP-спектры СВ катализаторов, нормированные на интенсивность Si 2p-спектра: (**a**) платина нанесена на внешнюю поверхность микроволокна и (**b**) платина стабилизирована в объеме микроволокна на глубине до 10 нм.*

Различные подходы к синтезу СВК позволяют стабилизировать высокодисперсные моно- или биметаллические частицы как на поверхности микроволокон, так и в их объеме, что влияет на их структуру и электронные свойства: так на поверхности стабилизируются частицы в виде металла, тогда как в объеме - металл-оксидные $Pt^0$-$PtO_x$ кластеры (рис.2) [2], что может

существенно влиять как на каталитическую активность, так и на термостабильность и устойчивость к дезактивации катализатора.

Важным инженерным достоинством СВК является возможность их структурирования в виде картриджей с однородной структурой, интенсивным тепло-и массообменом, низким гидравлическим сопротивлением. Экспериментально показано [1], что по совокупности практически важных характеристик (интенсивность массопереноса, использование потенциала активных компонентов, удельный перепад давления) картриджи на основе СВК представляются одной из наиболее эффективных форм катализаторов среди всех известных типов каталитических структур. При этом полезные характеристики СВК напрямую связаны с их механической гибкостью: под действием движущегося реакционного потока ткань катализатора может подвергаться механическим колебаниям, что приводит к большей турбулизации потока и, как следствие, лучшему массообмену. Такие явления принципиально невозможны в случае традиционных твердых катализаторов. Наиболее перспективными областями применения таких катализаторов являются быстрые реакции в газовой и жидкой фазах, а также реакции, в которых селективность чувствительна к диффузионным ограничениям.

В докладе обсуждаются существующие и перспективные применения каталитических процессов на основе СВК.

*Рис. 3. Реакторы и каталитические устройства различного назначения на основе СВК.*

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проекты АААА-А21-121011390054–1, АААА-А21-121011390010-7) и программы СТАРТ-1 Фонда Содействия Инновациям (грант №2462ГС1/39055).

**Литература:**

[1] А.Н.Загоруйко, С.А.Лопатин. Структурированные каталитические системы на основе стекловолокнистых катализаторов. Новосибирск, издательство НГТУ, 2018, 204 с.
[2] Б.С. Бальжинимаев // Успехи химии. 2020. V.89(11). P.1184–1203.

## КЛ-5
## Катализаторы на основе оксидов марганца/церия для окислительных превращений органических соединений и CO

Водянкина О.В.
*Лаборатория каталитических исследований НИ ТГУ, Томск, Россия*
*vodyankina_o@mail.ru*

Каталитические системы, используемые в окислительных процессах, постоянно совершенствуются в связи с растущим загрязнением атмосферы и необходимостью контролировать качество воздуха в больших городах и промышленных комплексах. Наряду с использованием нанесенных катализаторов, содержащих благородные металлы подгруппы Pt, разработаны и широко используются сложные оксидные катализаторы, состав которых может варьироваться в достаточно широких пределах в зависимости от решаемых задач.

Оксиды церия и марганца привлекают внимание исследователей как активный компонент или модификатор для создания активных катализаторов на основе сложных и/или нанесенных оксидных материалов для процессов окисления летучих органических соединений и монооксида углерода. Комбинирование на поверхности $SiO_2$ носителя композиций на основе $CeO_2/MnO_2$ = 1/1 с добавкой наночастиц Ag (до 5 %мас) позволяет получить активный катализатор для окисления формальдегида [1]. Применение каталитических систем – массивных и нанесенных – на основе оксида марганца со структурой OMS-2 (октаэдрические молекулярные сита (2 x 2)) с добавками НЧ Ag позволяет окислять этанол в воздухе при температурах 180-220 $^oC$ в ацетальдегид с селективностью на уровне 95%, а при T > 250 $^oC$ проводить глубокое окисление до $CO_2$ [2].

В настоящем докладе анализируются современные подходы к созданию эффективных каталитических композиций на основе оксидов марганца/церия с добавкой наночастиц металлов и/или модифицированных катионами некоторых переходных металлов ($Ce^{3+}/Ce^{4+}$, $Sn^{2+}$, $Fe^{3+}$) для процессов окисления этанола, формальдегида и монооксида углерода [3-6]. Детализируется влияние способа приготовления, природы активной фазы, распределения модифицирующих компонентов, обсуждается механизм совместного действия.

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

**Литература:**

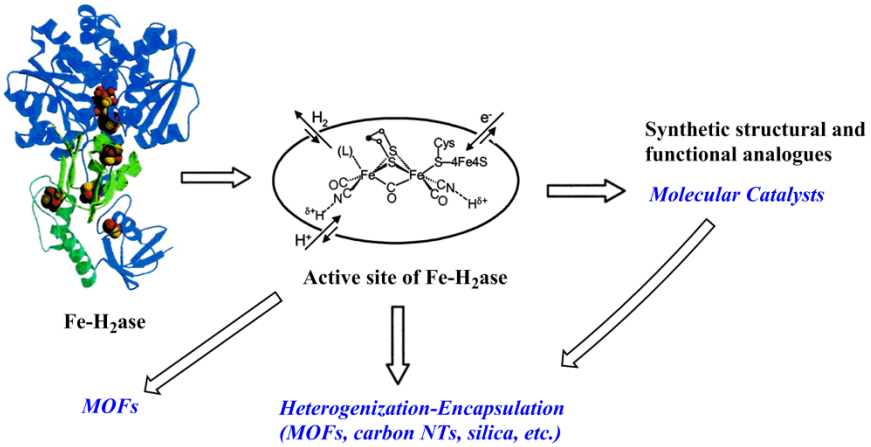
[1] T. Kharlamova, G. Mamontov, M. Salaev, V. Zaikovskii, G. Popova, V. Sobolev, A. Knyazev, O. Vodyankina, Appl. Catal. A 467 (2013) 519–529.
[2] V. V. Dutov, G. V. Mamontov, V. I. Sobolev, O.V. Vodyankina. Catal. Tod. 278 (2016) 164–173.
[3] S.S. Dotsenko, V.A. Verkhov, V.A. Svetlichnyi, L.F. Liotta, V. La Parola, T.I. Izaak, O.V. Vodyankina, Catal. Today 357 (2020) 503–510.
[4] Kulchakovskaya E.V.1, Dotsenko S.S.1, Liotta L.F.2*, La Parola V.2, Vodyankina O.V. The Ag-containing catalysts supported on Fe-modified OMS-2 materials for ethanol oxidation, In press (2021)
[5] M.V. Grabchenko, G.V. Mamontov, V.I. Zaikovskii, V.La Parola, L.F.Liotta, O.V. Vodyankina, The role of metal–support interaction in Ag/CeO2 catalysts for CO and soot oxidation, Appl. Catal. B 260 (2020) 118148.
[6] T. S. Kharlamova, V. A. Verkhov, E. V. Kulchakovskaya, V. A. Svetlichnyi, F. J. Cadete Santos Aires, P. Bargiela, V. I. Sobolev, O. V. Vodyankina, Metal-doped (Me = Fe, Ce, Sn) cryptomelane-type $MnO_2$ for oxidation of CO and formaldehyde, In press (2021)

## КЛ-6
## Синтетические модели гидрогеназ как молекулярные электрокатализаторы для водородной энергетики – от молекул до материалов

Будникова Ю.Г.
*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ*
*Казанский научный центр РАН, Казань, Россия*
*yulia@iopc.ru*

В настоящее время мы наблюдаем зарождение новой глобальной энергетической реальности. Большое внимание уделяется переходу от традиционных технологий получения и переработки тепла и электричества к новой водородной энергетике. Использование молекулярного водорода является одним из возможных путей рационального, экологически безопасного и устойчивого развития. Водород - идеальный энергетический материал, а разложение воды с использованием солнечной/электрической энергии - один из способов получения водорода. Это чистый источник энергии, поскольку при его сгорании образуется только вода. И топливные элементы (ТЭ) на основе водорода, так называемые $H_2/O_2$ топливные элементы в качестве побочных продуктов образуют только воду и тепло. Замена платины в водородных топливных элементах на широко распространенные металлы станет решающим шагом на пути к практическому использованию $H_2$ в качестве альтернативного топлива. Понимание факторов, которые контролируют связывание и гетеролиз $H_2$ этими металлами, может сыграть ключевую роль в активации или производстве $H_2$. [FeFe]- и [NiFe]-гидрогеназы легко катализируют обратимую взаимную конверсию между газообразным $H_2$ и протонами и электронами в мягких условиях. Установление структур активных сайтов гидрогеназ является целью химиков-синтетиков для улучшения понимания электронной структуры и их реакционной способности. Внутренние ограничения, как природных ферментов, так и синтетических материалов побудили исследователей искать «природоподобные» каталитические системы, так, чтобы обеспечить высокую плотность тока при низком перенапряжении. В последнее время получено много новых интересных и многообещающих результатов с применением высокоактивных электрокатализаторов, как гомогенных, так и гетерогенных (иммобилизованных на электроде). Комплексы переходных металлов, гетероатомные или легированные металлами наноуглеродные материалы, металлоорганические каркасы и другие производные металлов (каликс[4]резорцины, пектаты, металлоорганические каркасы и др.), которые в той или иной степени являются структурными или функциональными аналогами гидрогеназ, широко исследуются в качестве альтернативы катализаторам на основе драгоценных металлов, демонстрируя перспективы развития «водородной экономики». В настоящем докладе обобщены некоторые достижения в области разработки новых электрокатализаторов для получения/окисления $H_2$ и их применения в топливных элементах, основное внимание уделяется рассмотрению каталитической активности комплексов и координационных полимеров на основе металлов подгруппы никеля. Например, разработка биомиметических катализаторов, имитирующих действие металлоферментов, основана на клеточных структурах, которые содержат

донорные атомы P, N и S, координированные с атомами металла, и образуют определенные полости. Максимальные частоты выделения водорода (TOF) с лучшими Ni катализаторами достигают 15200 $c^{-1}$, что превышает характеристики большинства известных синтетических катализаторов, и сравнимы с активностью природных гидрогеназ. Сегодня созданы новые материалы для ТЭ на основе эффективных металлоорганических моделей гидрогеназ. Так, комплекс никеля (II) с диазадифосфациклооктаном $[Ni(P^{Py}_2N^{p\text{-}Tol}_2)_2]^{2+}_2$ на Vulcan XC-72(C) функционирует как катализатор в полимерном электролитном мембранном топливном элементе с катодной плотностью мощности 14,66 мВт/см$^2$, самой высокой для неблагородных аналогов. Созданы мембранно-электродные блоки с катализатором из Ni-натриевого пектатного комплекса PG-NaNi с максимальными плотностью тока 59 мА/см$^2$ и плотностью мощности 5,9 мВт/см$^2$. Эти результаты позволят разработать экологически чистые и стабильные катализаторы для ТЭ из доступного биологического сырья. В докладе проанализированы и обобщены основные тенденции развития и достижения в области синтетических аналогов природных гидрогеназ и материалов на их основе.



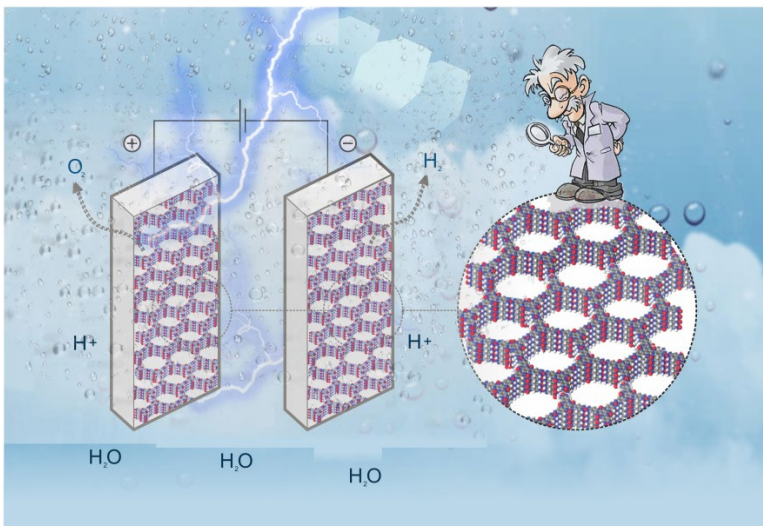




*Рис. 1. Конструирование катализаторов - функциональных аналогов гидрогеназ*

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты № 19-03-00084 и 18-29-04004.

## КЛ-7

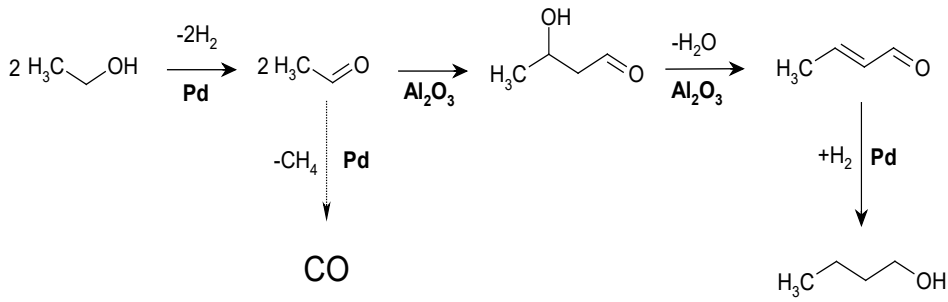
# Закономерности самоконденсации этанола в присутствии гетерогенных биметаллических катализаторов

Чистяков А.В.[1], Чистякова П.А.[1], Николаев С.А.[2], Завелев Д.Е.[1], Цодиков М.В.[1]
*1 – Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия*
*2 – Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
*chistyakov@ips.ac.ru*

Этанол является одним из наиболее крупнотоннажных продуктов переработки биомассы, годовое производство которого, уже сейчас, превышает 120 млрд. л. [1]. Этанол в настоящее время широко используется в качестве добавки к бензину, однако, он также может быть использован в качестве возобновляемого источника широкого спектра углеводородов. Установлено, что в сверхкритическом состоянии (условия проведения катализа - 100 атм EtOH, 275℃) этанол в присутствии ряда моно- и биметаллических катализаторов превращается в бутанол с выходом практически на порядок, превышающим, чем при превращении газообразного этанола [2]. Проведенные кинетические исследования показали, что в ходе превращения сверхкритического этанола отсутствуют диффузионные затруднения и реакция протекает в кинетической области, кроме того благодаря высокой плотности флюида по сравнению с газообразным веществом на три порядка увеличивается предэкспоненциальный множитель, что свидетельствует об увеличении числа соударений реагента с каталитической поверхностью [3].

Наиболее высокой активностью обладают биметаллические Au-M/$Al_2O_3$ и Pd-M/$Al_2O_3$ системы, в присутствии которых конверсия этанола превышает 60% при селективности 85-90 % по образуемым линейным первичным спиртам (1-бутанол, 1-гексанол, 1 –октанол) [4].

Исследование механизма самоконденсации этанола позволило представить общую схему протекания основных стадий реакции:




Было установлено, что на стадии альдольной конденсации выделяется CO, который взаимодействует с металлическими компонентами катализатора, приводя к потере активности. С помощью квантово-химического моделирования проведена оценка энергий связывания CO с поверхностью Pd в моно- и биметаллических системах. Установлено, что смещение центра d-зоны палладия от уровня Ферми приводит к уменьшению сорбции CO в ряду PdCu < PdCe < Pd < PdAg < PdAu. Из расчетных данных следует ожидать роста стабильной работы катализаторов и повышения выхода а-спиртов в ряду PdCu > PdCe > Pd > PdAg > PdAu [5]. Экспериментальные исследования показали, что наибольшую устойчивость к CO и стабильность в реакции превращения этанола в 1-бутанол проявляет Pd-Cu/$Al_2O_3$, который не

теряет активности в длительном опыте на протяжении 100 ч. В присутствии этого катализатора выход бутанола составляет - 30% при селективности - 72%, в то время как выходы бутанола в известных по литературным данным в гетерогенно- каталитических реакциях, а также в микробиологическом синтезе не превышают 10% и 5%, соответственно.

Сопутствующим продуктом образования линейных первичных спиртов из этанола является вода, которая в силу, по-видимому, конкурентной хемосорбции на кислотных центрах катализатора ингибирует реакцию. Показано, что прокалка катализатора при температуре 500 °C позволяет восстановить кислотность поверхности катализатора. Впервые продемонстрирована возможность увеличения выхода 1-бутанола путем использования абсолютированного этанола или добавления в реактор карбоната калия для связывания образующейся воды.

В развитии реакции конденсации этанола было найдено, что в присутствии биметаллических систем протекает реакция кросс-конденсации этанола и пропанола в пентанол-2 [6]. В присутствии Cu/Al2O3 катализатора на основе реакции кросс-конденсации ванилина с ацетоном или пропанолом-2, продемонстрирована возможность прямого синтеза биологически активного вещества - зингерона, используемого в фармацевтической и медицинской отраслях. Выход зингерона при температуре 185С составил 45%, что существенно превышает его выход при использовании сегодняшних технологий [7].

**Литература:**

[1] Allouache A., Aziza M. A., Ahmed Zaid T. // BioFPR. 2019. Vol. 13. №4. P. 1106
[2] Chistyakov A.V., Zharova P.A., Tsodikov M.V., Nikolaev S.A., Manenti F. // Energy. 2019. Vol. 166. P. 569-576.
[3] Nikolaev S.A., Ezzgelenko D.I., Tsodikov M.V., Chistyakov A.V., Zharova P.A. // Journal of Catalysis. 2019. Т. 369. С. 501-517.
[4] Chistyakov A.V., Zharova P.A., Tsodikov M.V., Nikolaev S.A. // Catalysis Today. 2017. Vol. 279. P. 1.
[5] Nikolaev S.A., Tsodikov M.V., Chistyakov A.V., Chistyakova P.A., Ezzhelenko D.I., Shilina M.I. // Catalysis Today. In press. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.06.061
[6] Chistyakova P.A., Nikolaev S.A., Tsodikov M.V., Chistyakov A.V., Rossid F., Manenti F. // CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS. Vol. 57. P. 31
[7] Чистякова П. А., Чистяков А. В., Цодиков М. В. // Нефтехимия. 2020. Т. 60. №5. С. 693

## КЛ-8

# Переработка тяжелых нефтей с повышенным содержанием ванадия и никеля

Якубов М.Р.
*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия*
*yakubov@iopc.ru*

В настоящее время тяжелые нефти относят к нетрадиционным углеводородным ресурсам, для эффективной переработки которых необходимо совершенствование известных технологических методов и создание принципиально новых подходов. Тяжелые нефти характеризуются повышенной плотностью и вязкостью и, в большинстве случаев, высоким содержанием асфальтенов, смол и гетероатомных сера-, азот и кислородсодержащих соединений, а также металлокомплексов ванадила и никеля. Асфальтены являются наиболее тяжелыми компонентами нефти с высокой молекулярной массой, плотностью и ароматичностью и максимальным содержанием гетероатомных компонентов и металлов. Способность асфальтенов к агрегации и выпадению при изменении условий приводит к образованию отложений в процессах добычи и транспортировки нефти. По различным оценкам, ресурсы тяжелой нефти в мире составляют не менее 1 триллиона тонн, из которых большая часть сосредоточена в Северной и Южной Америке. В России, в основном в Волго-Уральском регионе, к настоящему времени в разработку вовлечено достаточно большое количество месторождений тяжелых нефтей с общим объемом около 5 млн т в год, в которых суммарное содержание ванадия и никеля превышает 0,03% мас., что позволяет рассматривать их как сырьевой источник данных металлов. С другой стороны, такой уровень концентраций металлов в нефтях, наряду с повышенным содержанием серы и азота, существенно осложняет их переработку, так как деактивирует катализаторы.

Традиционные схемы переработки тяжелых нефтей предполагают процессы коксования или деасфальтизации гудрона с последующим гидрооблагораживанием дистиллята коксования или деасфальтизата, при этом большая часть металлов концентрируется в нецелевых остаточных фракциях (коксе или асфальте). Технологии каталитической гидроконверсии активно разрабатываются в последние годы и в основном классифицируются в зависимости от типа используемого реактора. Содержание асфальтенов и металлов в сырье для этих технологий играет важную роль при выборе типа реактора.

В настоящее время мировая тенденция к увеличению доли тяжелой нефти в общем балансе нефтедобычи представляет собой большой стимул для изучения возможности комбинирования имеющихся в настоящее время технологий переработки такой нефти. Решение о том, какой подход лучше, зависит в основном от свойств нефти и целевых показателей полученных продуктов. Нефтеперерабатывающие заводы предпочитают использовать технологии коксования, особенно замедленного коксования, поскольку это зрелый процесс с хорошо признанным коммерческим опытом, несмотря на невысокий выход дистиллятов и необходимость их вторичной переработки для получения топливных продуктов. Применительно к тяжелой нефти процесс замедленного коксования в последнее

время не всегда является предпочтительным, поскольку обогащенный металлами и серой кокс не находит дальнейшего применения из-за экологических ограничений. В связи с этим, процессы каталитической гидроконверсии для переработки тяжелой нефти приобретают большее значение, чем в прошлом. Комбинирование различных процессов для переработки тяжелых нефтей в ряде случаев представляется хорошим выбором, однако в этом случае, при объединении технологических установок необходима особая осторожность, поскольку различные условия эксплуатации и наличие технологических потоков с требуемой температурой и давлением могут привести к использованию дополнительного оборудования (компрессоров, насосов, теплового оборудования и т.д.), что увеличит инвестиционные и эксплуатационные затраты. Поэтому проведение всесторонних научных исследований имеет решающее значение для принятия решения о целесообразности интеграции различных технологических процессов для переработки тяжелых нефтей.

## КЛ-9

# Электрокаталитическое и каталитическое получение водорода и синтез-газа с использованием гибридных каталитических материалов на основе клатрохелатов d-металлов

Волошин Я.З.[1,2,4], Бузник В.М.[1], Санджиева Д.А.[1], Локтев А.С.[1–3], Дедов А.Г.[1–3]

*1 – Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина, Москва, Россия*

*2 – Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия*

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

*4 – Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия*

*voloshin@igic.ras.ru*

Важнейшей технологической задачей для глобального будущего человечества является поиск безопасных, экологически чистых и возобновляемых источников энергии и сырья без увеличения выбросов $CO_2$ [1]. Водород является потенциальной альтернативой углеродсодержащему топливу. Поэтому создание нового поколения каталитических материалов для высокоселективной конверсии углеродсодержащего топлива в $H_2$-содержащие смеси продуктов их превращений (в частности, в синтез-газ), а также для получения водорода из воды – одна из важнейших задач современной водородной энергетики и химической промышленности. Использование катализаторов получения водорода из воды на основе соединений дешевых и распространенных неплатиновых *d*-металлов делает более доступными топливные элементы, электролизеры воды, электрохимические водородные компрессоры/концентраторы для водородной и ядерной энергетики, а также экологически чистого транспорта. Квазиароматические клатрохелаты *d*-металлов [2] являются синтетически-доступными соединениями, которые устойчивы в широком диапазоне редокс-потенциалов, pH и температуры. Их окислительно-восстановительные характеристики и физические свойства могут быть тонко настроены с использованием подходящих функционализирующих заместителей для достижения минимального перенапряжения реакции $2H^+/H_2$ (РВВ). Эти заместители с терминальными полиароматическими группами эффективно иммобилизируются за счет сильной физической адсорбции на поверхность углеродных электродных материалов. Кроме того, клатрохелаты с терминальными полярными группами адсорбируются на поверхность керамических подложек, приводя к гибридным системам, перспективным для каталитического получения синтез-газа. Ряд импрегнированных или иммобилизированных на углеродные катодные материалы клатрохелатов железа и кобальта(II) был испытан [3–5] в качестве катодных электрокатализаторов получения $H_2$ в электролизерах воды. Их физическая адсорбция является структурно-зависимым процессом [6], на который влияет число терминальных (поли)ароматических групп. Это позволило получить самоорганизованные монослои с высокой поверхностной концентрацией каталитически-активных металлоцентров; протекание клатрохелат-электрокатализируемой РВВ также зависит от этого параметра [5]. Тестирование клатрохелатов железа, кобальта и рутения(II) [7] в электролизере воды свидетельствовало [8] об эффективном протекании редокс-реакции $2H^+/H_2$.

## КЛ-9

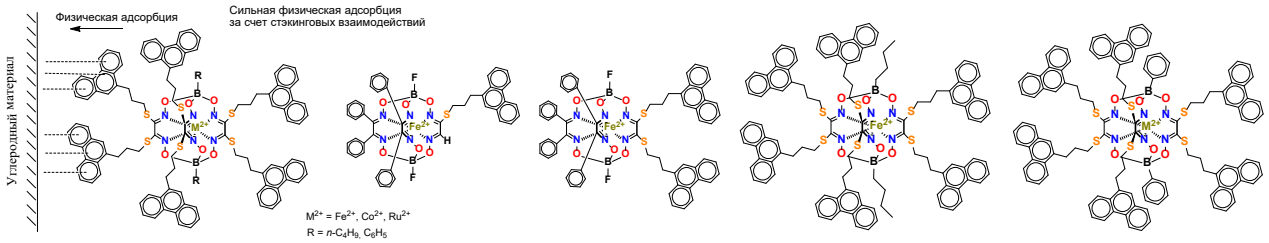



*Схема 1*

Примеры химических структур клатрохелатов железа и кобальта(II) с полярными фрагментами или терминальными группами для их эффективной адсорбции на поверхность высокопористых керамических подложек, а также путь такой иммобилизации, представлены на схеме 4 [9, 10]. Эти гибридные каталитические материалы были протестированы [9, 11] для получения синтез-газа из метана путём его кислородной (ККМ) и углекислотной (УКМ) конверсии. Системы на основе железа и кобальта(II) не катализируют ККМ, тогда как система на основе клатрохелата рутения(II) в области 900°C является активным и селективным катализатором конверсии смеси $CH_4 + CO_2$ в синтез-газ с соотношением $H_2/CO = 1$ [9, 11]. Такие комплексы являются предшественниками одноатомных катализаторов с каталитически-активными изолированными металлоцентрами [10, 12], а химический дизайн их молекул позволяет увеличить поверхностную концентрацию этих центров (и, следовательно, каталитическую активность гибридного материала).

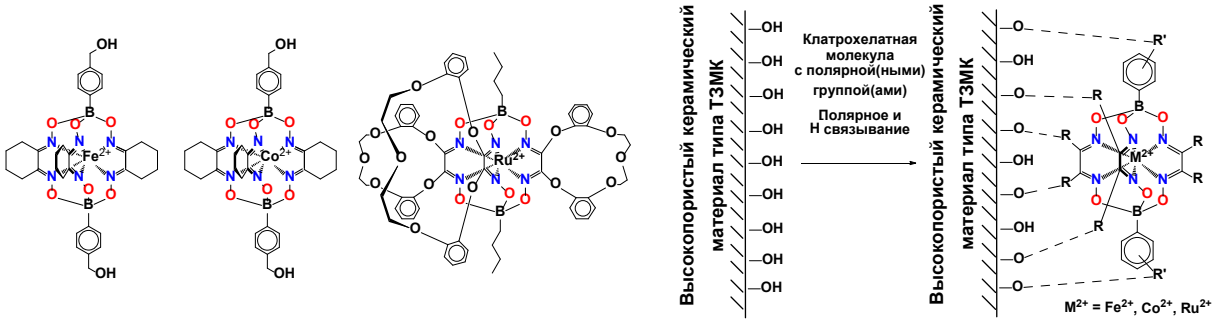



*Схема 2*

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект 17-13-01468). Я.З.В. также благодарит РФФИ (проект 18-29-23007) за поддержку синтеза комплексов.

**Литература:**

[1] Esswein A.J., Nocera D.G. // Chem. Rev. 2007. V. 107. P. 4022.
[2] Voloshin Y., Belaya I., Krämer R. // Cage metal complexes: clathrochelates revisited, Springer, 2017 {Клеточные комплексы металлов: клатрохелаты возвращаются. Граница, Москва, 2019}.
[3] Grigoriev S.A., Voloshin Y.Z. et al. // Int. J. Hydrog. Energy. 2017. V. 42. P. 27845.
[4] Varzatsky O.A., Voloshin Y.Z., Dedov A.G. et al. // Int. J. Hydrog. Energy. 2017. V.42. P. 27894.
[5] Pushkarev A.S., Voloshin Y.Z., Dedov A.G. et al. // Mendeleev Commun. 2020. In press.
[6] Voloshin Y.Z., Dedov A.G. et al. // Electrochim. Acta. 2018. V. 269. P. 590.
[7] Voloshin Y.Z., Dedov A.G. et al. // J.Electrochem.Soc. 2019. V. 166. P. H598.
[8] Pushkarev A.S., Voloshin Y.Z.et al. // Int.J.Hydr.Eenergy. 2020. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.02.098.
[9] Dedov A.G., Voloshin Y.Z., Belov A.S. et al. // Mendeleev Commun. 2019. V. 29. P. 669.
[10] Voloshin Y.Z., Buznik V.M., Dedov A.G. // Pure Appl.Chem. 2019. V. 92. P. 1159.
[11] Дедов А.Г., Локтев А.С., Волошин Я.З., Бузник В.М., Санджиева Д.А. // Способ получения синтез-газа. Патент РФ № 2719176, 17.04.2020.
[12] Зубавичус Я.В., Волошин Я.З., Дедов А.Г. и др. // Российские нанотехнологии, 2020, 10, принята.

# УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

**Секция I. Фундаментальные основы катализа**
**УДп-I-1, УД-I-2 ÷ УД-I-35**

**Секция II. Перспективные катализаторы и каталитические процессы**
**УДп-II-1, УД-I-2 ÷ УД-II-52**

**Секция III. Катализаторы и каталитические процессы для энергетики будущего**
**УДп-III-1, УД-III-2 ÷ УД-III-25**

**Секция IV. Промышленные катализаторы и каталитические процессы**
**УДп-IV-1, УД-IV-2 ÷ УД-IV-26**

**Круглый стол «Катализ в добыче и переработке тяжелой и нетрадиционной нефти»**
**КС-1, КС-2**

## УДп-I-1

# Новые подходы к синтезу катализаторов на основе слоистых двойных гидроксидов для реакций селективного гидрирования

Бельская О.Б.[1], Степанова Л.Н.[1], Лихолобов В.А.[2]

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

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

*obelska@ihcp.ru*

Селективное гидрирование остается востребованным направлением превращения полифункциональных соединений, а разработка новых эффективных катализаторов – актуальной задачей. В качестве перспективных катализаторов аквафазного гидрирования рассмотрены системы на основе слоистых двойных гидроксидов (СДГ). Структура данных соединений, представленная положительно заряженными катионными слоями, разделёнными пространством, содержащим гидратированные анионы, позволяет не только регулировать текстурные и кислотно-основные свойства материалов на основе СДГ, но и реализовать различные методы закрепления активного металла при синтезе катализаторов. Среди таких методов следует выделить интеркалирование активного металла в межслоевое пространство СДГ в составе анионных комплексов, а также введение катионов металлов в структуру гидроксидных слоев на стадии соосаждения гидроксидов.

Оба этих подхода рассмотрены на примерах а) варьирования локализации анионных комплексов палладия $[PdCl_4]^{2-}$ при их закреплении на СДГ, различающихся природой межслоевого аниона, и б) встраивания катионов переходных металлов ($Ni^{2+}$, $Co^{2+}$) в структуру гидроксидных слоев СДГ. Использование методов РФА, UV-VIS, РФЭС, ТПВ, ЭМ, XAFS позволило подтвердить реализацию указанных подходов, а также исследовать трансформацию СДГ и активных компонентов на различных стадиях синтеза катализаторов. Продемонстрировано влияние природы межслоевого аниона СДГ, соотношения $M^{2+}/Al^{3+}$, условий предобработки на морфологию, дисперсное и электронное состояние активного металла. Свойства полученных катализаторов $Pd/MgAlO_x$, $Ni(Co)/M^{2+}AlO_x$ рассмотрены в реакциях аквафазного гидрирования фурфурола и тринитробензойной кислоты.

Показано, что в условиях аквафазных реакций использование катализатора $Pd/MgAlO_x$, обладающего основными свойствами, позволяет не только варьировать его активность в зависимости от состояния нанесенного палладия, но и способствует нетипичному направлению превращения фурфурола через гидрирование фуранового цикла, а также возможности получения нитродиаминобензола (продукта промежуточного гидрирования ТНБК) с высокой селективностью. Варьирование содержания никеля и кобальта в структуре Ni(Co)Al-СДГ и условий термоактивации позволяет регулировать количество восстановленного металла и размер его частиц, активность катализаторов и состав продуктов превращения фурфурола.

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

## УД-I-2
## Термическая активация катализаторов $Pd/CeO_2$-$SnO_2$ для низкотемпературного окисления CO в присутствии паров воды

Боронин А.И.[1], Славинская Е.М.[1], Задесенец А.В.[2], Стонкус О.А.[1], Стадниченко А.И.[1], Щукарёв А.В.[3], Шубин Ю.В.[2], Коренев С.В.[2]
*1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*
*2 – Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск, Россия*
*3 – Университет Умео, Умео, Швеция*
*boronin@catalysis.ru*

Катализаторы на основе оксида церия широко используются в реакциях различного типа для практических приложений [1-2]. Одним из самых распространенных применений оксида церия является его использование в сочетании с металлами платиновой группы (МПГ) в трехмаршрутных катализаторах (TWC) для нейтрализации выхлопных газов транспортных средств. МПГ по-прежнему являются незаменимыми компонентами катализаторов TWC, поскольку их активность выше по сравнению с другими известными оксидными или композитными катализаторами. В связи с дороговизной МПГ актуальным направлением исследований является снижение концентрации МПГ в катализаторах с одновременным увеличением их эффективности и продолжительности работы. В связи с этим для повышения эффективности катализаторов необходимо добиться существенного расширения температурного диапазона работы катализаторов TWC, специфика работы которых связана с изменением температуры в широком диапазоне: от температур ниже комнатной до 1100°C. Кроме того, способность окислять CO при температурах ниже комнатной поможет решить проблему нейтрализации выхлопов при холодном запуске автомобилей. В связи с этим наиболее важной проблемой является сохранение высокодисперсного состояния активных компонентов (МПГ-оксид церия) и их высокой активности во всем температурном диапазоне, включая низкие температуры, после высокотемпературного воздействия [3].

В данной работе методом встречного осаждения были синтезированы новые композиционные катализаторы $Pd/CeO_2$-$SnO_2$, содержащие 1 вес.% Pd, которые были детально изучены с помощью структурных (РФА, ПЭМВР), спектральных (РФЭС) и кинетических (ТПР-CO, ТПР-$CO+O_2$, ТПР-$CO+O_2+H_2O$) методов. Синтезированные катализаторы обладают отличной низкотемпературной активностью в реакции окисления CO и высокой термической стабильностью до 1000°C.

Выявлено, что прокаливание катализаторов $Pd/CeO_2$-$SnO_2$ при 800-1000°C вызывает значительный рост каталитической активности в окислении CO при T <100°C. Этот эффект термической активации для катализаторов $Pd/CeO_2$-$SnO_2$ усиливался при добавлении до 7% паров воды в реакционную смесь. В присутствии паров воды значение $T_{50}$ для наиболее активного катализатора $Pd/CeO_2$-$SnO_2$, прокаленного при 900°C, становится на 45°C ниже, чем для немодифицированного катализатора $Pd/CeO_2$.

Установлено, что прокаливание катализаторов при T <600°C приводит к образованию твердых растворов на основе структур флюорита и рутила. В соответствии с данными EDX-картирования повышение температуры прокаливания выше 600°C приводит к разложению

твердых растворов с формированием структуры "ядро-оболочка", где частицы активной фазы $Pd_xCe_{1-x}O_{2-\delta}$ группируются вокруг микрокристаллитов рутильной фазы $SnO_2$. Образованная таким образом наногетерогенная структура обеспечивает как высокую термическую стабильность, так и высокие характеристики активности и водостойкости катализаторов $Pd/CeO_2$-$SnO_2$.

Применение метода ТПР-CO позволило выявить резкое увеличение количества активного кислорода решетки для модифицированных катализаторов $Pd/CeO_2$-$SnO_2$ по сравнению с катализаторами на основе индивидуальных оксидов $Pd/CeO_2$ и $Pd/SnO_2$.

Таким образом, активация катализаторов $Pd/SnO_2$-$CeO_2$ при их прокаливании при 800-1000°C приводит к структурам "ядро-оболочка" и создает активные и водостойкие центры в низкотемпературном окислении CO в присутствии воды по сравнению со стандартными катализаторами только на основе оксида церия $Pd/CeO_2$. На основе данных, полученных комплексом физико-химических методов, разработаны модельные представления о термической активации $Pd/CeO_2$-$SnO_2$ катализаторов.

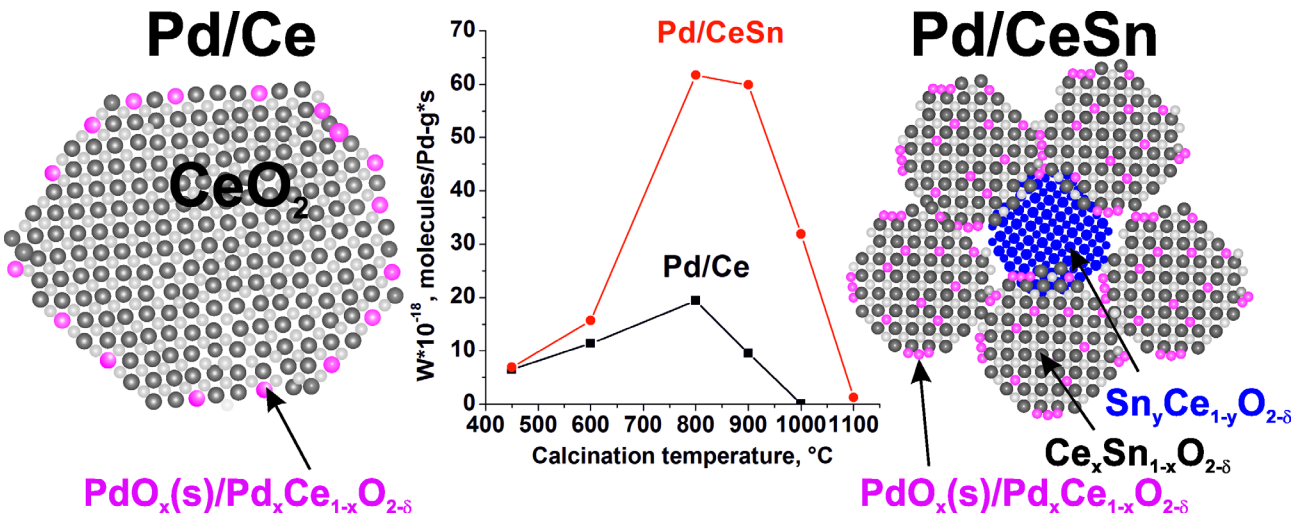



*Рис. 1. Схема активации катализаторов $Pd/CeO_2$ и $Pd/CeO_2$-$SnO_2$ с формированием наногетерогенной структуры.*

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390053-4), а также при частичной поддержке РНФ (проект №21-13-00094).

**Литература:**

[1] Trovarelli A. //Catal. Rev. - Sci. Eng. 1996. v.38., P. 439-520.
[2] Montini T., Melchionna M., Monai M., Fornasiero P. // Chem. Rev. 2016., v.116. P. 5987-6041.
[3] Slavinskaya E.M., Zadesenets, A.V. Stonkus O.A. et al. //Appl. Catal.B: Environ. 2020. V.227. P. 119275.

## УД-I-3
## Природа активного компонента марганецсодержащих оксидных катализаторов полного окисления CO и пропана

Булавченко О.А.[1,2], Коновалова В.П.[1,2], Афонасенко Т.Н.[3], Кремнева А.М.[1], Винокуров З.С.[1,2]
*1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*
*2 – Новосибирский государственной университет, Новосибирск, Россия*
*3 – Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Омск, Россия*
*obulavchenko@catalysis.ru*

Интерес к катализаторам на основе переходных металлов связан с практической значимостью, так как они составляют альтернативу катализаторам на основе благородных металлов, сочетая в себе низкую стоимость с повышенной термической стабильностью и устойчивостью к отравлению хлор- и серосодержащими веществами. Активность оксидов марганца обусловлена способностью ионов марганца легко менять степень окисления. В зависимости от природы носителя происходит стабилизация различных активных состояний, отличающихся структурой, дисперсностью, зарядом катионов. Каталитическая активность Mn-катализаторов зависит от выбора носителя и возрастает в ряду: $MnO_x//TiO_2$ < $MnO_x/Al_2O_3$ < $MnO_x/ZrO_2$ [1]. Для $MnO_x/ZrO_2$ катализатора происходит взаимодействие оксидных компонентов друг с другом, при котором $ZrO_2$ стабилизирует фазу оксида марганца в каталитически активном состоянии $MnO_2$, в то время как присутствие марганца способствует образованию метастабильной кубической модификации $ZrO_2$ с высокой удельной поверхностью [2, 3]. Следует подчеркнуть, что в опубликованных источниках нет единого мнения о природе каталитической активности $MnO_x$-$ZrO_2$. Согласно первой концепции, катионы Mn способны входить в структуру $ZrO_2$, образуя твердый раствор $Zr_{1-y}Mn_yO_2$ [2, 4], в котором решеточный кислород приобретает высокую подвижность и, как следствие, высокую реакционную способность. Альтернативной идеей является предположение [5], что активным в реакциях окисления является мобильный кислород дисперсного $MnO_x$, не вошедшего в состав твердого раствора. Таким образом, дискуссия в литературе о природе активного компонента побудила нас к проведению сравнительного исследования $MnO_x$-$ZrO_2$, приготовленных различными методами, обеспечивающими минимальное и максимальное взаимодействие оксидов циркония и марганца, что воссоздаст картину различных типов активного компонента.

В работе проведено сравнительное исследование трех серий Mn-Zr катализаторов, одного катионного состава (Mn:Zr=1:5), но различающихся методом приготовления (соосаждание, пропитка по влагоемкости, вакуумная пропитка). Показано, что наиболее активные катализаторы окисления CO и пропана формируются соосаждением с последующим прокаливанием при 650-700°C на воздухе

Катализаторы были охарактеризованы комплексом физико-химических методов (БЭТ, РФА, ПЭМ, РФЭС, XANES/EXAFS), каталитические свойства тестировались в реакциях окисления CO и пропана. Природа активного компонента для катализаторов, полученных соосаждением и пропиткой, значительным образом различается. Для серий, синтезированных методами

пропитки, наиболее активный катализатор получен при 400°C, его активность обусловлена формированием наночастиц оксида $MnO_2$, содержащего $Mn^{4+}$ и обладающего низкотемпературной кислородной мобильностью. Повышение температуры синтеза ведет к потере кислорода и образованию менее активного $Mn_2O_3$ и, соответственно, ухудшению каталитических свойств. При соосаждении происходит формирование твердого раствора $Mn_yZr_{1-y}O_{2-x}$, при частичном расслоении которого формируется наиболее активный катализатор. Дальнейшее повышение температуры приводит к полному расслоению твёрдого раствора, выделению катионов марганца в отдельный оксид и падению каталитических свойств.

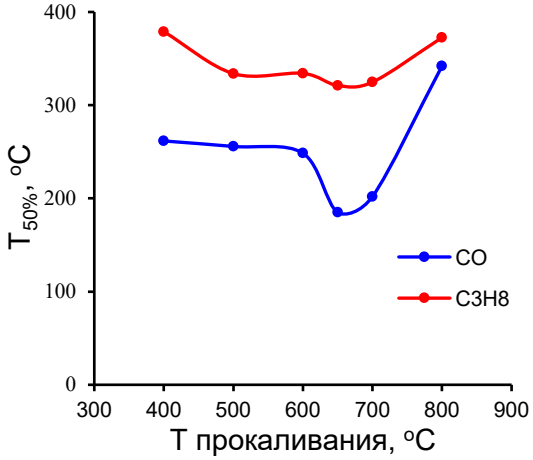



*Рис. 1. Зависимости $T_{50\%}$ от температуры прокаливания Mn-Zr катализаторов, полученных соосаждением, в реакциях окисления CO и $C_3H_8$.*

Сопоставление данных, полученных в реакции окисления пропана и при окислении CO, показывает, что в обеих реакциях зависимости каталитических свойств образцов, полученных методом соосаждения, имеют похожий вид (рис. 1). Наибольшую активность среди образцов, полученных методом соосаждения, показывают катализаторы, прокалённые при 650-700°C. При этом следует отметить, что в окислении пропана изменения каталитических свойств образцов, происходящие с ростом температуры прокаливания, менее выражены, чем в окислении CO, и наблюдаются при более высоких температурах, что, вероятно, связано с различием в реакционной способности превращаемых веществ.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 19-43-543012.

**Литература:**

[1] Trawczyński J., Bielak B., and Miśta W. // Appl.Catal. B: Env. 2005. V. 55. P. 277-285.
[2] Kapteijn F., Singoredjo L., Andreini A., and J.A. Moulijn // Appl.Catal. B: Env. 1994. V. 3. P. 173-189.
[3] Chen H.-R., Shi J.-L., Zhang W.-H., Ruan M.-L., and Yan D.-S. // Microporous and Mesoporous Materials, 2001. V. 47. P. 173-178.
[4] Choudhary V.R., Banerjee S., and Pataskar S.G. // Proceedings of the Indian Academy of Sciences: Chemical Sciences. 2003. V. 115. P. 287-298.
[5] Gutiérrez-Ortiz J.I, B. de Rivas, López-Fonseca R., Martín S., and González-Velasco J.R., // Chemosphere, 2007. 68(6): p. 1004-1012.

## УД-I-4

# *In situ РФЭС* исследование влияния соотношения металлов на каталитическую активность биметаллических модельных Pd-Au/ВОПГ катализаторов в окислении CO

Бухтияров А.В.[1], Просвирин И.П.[1], Панафидин М.А.[1], Федоров А.Ю.[1], Клюшин А.Ю.[2], Кноп-Герике А.[2], Зубавичус Я.В.[1], Бухтияров В.И.[1]

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

*2 – Институт Фритца-Габера общества Макса-Планка, Берлин, Германия*

*avb@catalysis.ru*

Биметаллические нанесенные катализаторы привлекают большое внимание исследователей, поскольку введение второго компонента зачастую улучшает каталитические свойства монометаллических образцов. В качестве примера можно привести Pd-Au катализаторы, которые проявляют высокую каталитическую активность в целом ряде промышленно важных химических реакций [1-3]. Однако, несмотря на большое число публикаций, посвященных изучению синергетических эффектов, возникающих при использовании биметаллических катализаторов, характер взаимного влияния компонентов, входящих в состав различных каталитических систем может существенно отличаться и, как следствие, с трудом поддаётся обобщению. Тем не менее, большинство исследователей сходятся во мнении, что именно изучение состава поверхности образца является ключом к пониманию роли второго металла, так как соотношение компонентов биметаллической системы на поверхности может существенно отличаться от объемного состава. Однако, в случае реальных катализаторов (на носитель с развитой поверхностью в виде порошка, гранул и т.д. нанесен активный компонент) их исследование физико-химическими методами в значительной степени затруднено из-за низкого содержания активного компонента, сложного состава и морфологии поверхности частиц носителя. Одним из путей повышения информативности и достоверности данных о структуре, электронных свойствах и химическом составе поверхности катализаторов, полученных физическими методами исследования, в зависимости от режимов обработки, является использование модельных систем, в которых активный компонент нанесён на планарные носители. Изучение таких модельных катализаторов с помощью поверхностно-чувствительных методов исследования в режиме *in situ* (РФЭС, ИК и т.д.) позволяет получить принципиально новую информацию, как о структуре поверхности, так и о химическом состоянии активного компонента на поверхности в зависимости от условий проведения реакции.

В рамках проведения исследований по этому направлению была разработана методика приготовления модельных биметаллических катализаторов, где наночастицы нанесены на поверхность планарного носителя (высокоориентированный пиролитический графит), с заданными характеристиками поверхности – соотношение металлов, структура и размер частиц [4]. В результате, был приготовлен ряд модельных биметаллических Pd-Au/ВОПГ катализаторов, стабильных по отношению к спеканию в высоковакуумных условиях до 500°C. Эксперименты по исследованию образцов в реакции окисления CO проводились на

фотоэлектронном спектрометре, расположенном на станции синхротронного излучения в Берлине, Германия - ISSIS на источнике синхротронного излучения BESSY-II.

Использование такого подхода позволило установить корреляции между структурными, электронными и каталитическими свойствами исследуемых биметаллических катализаторов в зависимости от соотношения металлов на поверхности. Было показано, что приготовленные биметаллические образцы с разным соотношением Pd/Au проявляют различную каталитическую активность в реакции окисления CO. В частности, образец меньшим атомным соотношением Pd/Au (~ 0,75) проявлял активность уже при 100°C, тогда как с более высоким соотношением (~ 1,0) проявлял активность только при температуре выше 150°C. Было установлено, что воздействие на катализаторы реакционной смеси при комнатной температуре приводит к сегрегации палладия на поверхности, которая сопровождается обогащением поверхности биметаллических частиц Pd-Au палладием из-за адсорбции CO на атомах Pd. При этом степень сегрегации также зависит от исходного атомного соотношения Pd/Au на поверхности. Разница в активности этих двух катализаторов определяется наличием и/или более высокой концентрацией активных центров Pd определённой структуры на поверхности биметаллических частиц, то есть «эффектом ансамбля». Обратное перераспределение состава поверхности, наблюдаемое после охлаждения до комнатной температуры, возвращает катализаторы в неактивное состояние, что позволяет сделать вывод о формировании оптимальных активных центров непосредственно в условиях реакции. Полученные результаты подтверждают вывод о том, что при исследовании таких систем необходимо использовать физические методы исследования в режиме *in situ*, т.е. позволяющие изучать изменения свойств поверхности катализатора непосредственно в ходе протекания реакции.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН.

**Литература:**

[1] Yi C.W., Luo K., Weiand T., Goodman D.W. // J. Phys. Chem. B 2005, V. 109, P. 18535.
[2] Chen M.S., Kumar D., Yi C.W. and Goodman D.W. // Science 2005, V. 310, P. 291.
[3] Gao F., Wang Y., Goodman D.W. // J. Catal. 2009, V. 268, P. 115.
[4] Bukhtiyarov A.V., Prosvirin I.P., Bukhtiyarov V.I. // Appl. Surf. Sci. 2016, V. 367, P. 214.

## УД-I-5

# DFT-диагностика роли носителя и лиганда в окислении CO на нанокомпозитах $Au_n(SR)_m/CeO_2$

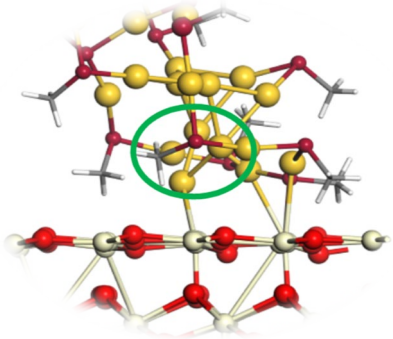
Пичугина Д.А., Никитина Н.А.
*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
*dashapi@mail.ru*

Квантово-химическое моделирование активно применяется при изучении на атомном уровне механизма гетерогенных каталитических реакций, протекающих на поверхности металлов или наночастиц. В последнее время большие надежды возлагают на применение растворов кластеров металлов, стабилизированных органическими лигандами, для приготовления гетерогенных катализаторов, содержащих активный нанокомпонент определенного размера и структуры [1]. Примером подобных катализаторов являются кластеры $Au_n(SR)_m$, нанесенные на различные носители и показывающие активность в окислении CO [2]. Ряд открытых вопросов, касающиеся роли лиганда и носителя в этом процессе, стабилизации кластера на носителе, определили задачи проведенного исследования.

В работе для кластера $Au_{20}(SR)_{16}$, структура которого охарактеризована РСА, проведено квантово-химическое моделирование его закрепления на поверхности $CeO_2(111)$:

$$Au_{20}(SR)_{16} + CeO_2(111) \rightarrow Au_{20}(SR)_{16-x}/\ CeO_2(111) + xSR/CeO_2$$

Показано, что для стабилизации кластера необходимо удаление трех -SR лигандов, которые в окислительной среде также закрепляются на поверхности носителя, что согласуется с данными [2]. Вблизи границы раздела кластер-носитель происходит формирование активного центра, на котором возможна активация $O_2$ и CO [3].



Для $Au_{20}(SR)_{16-x}/\ CeO_2(111)$ изучен путь окисления CO, протекающий по механизму Марса-ван Кревелена и Ленгмюра-Хиншельвуда.

**Благодарности:** Работа выполнена при использовании вычислительных ресурсов Сибирского суперкомпьютерного центра СО РАН

**Литература:**

[1] Д.А. Пичугина, Н.Е. Кузьменко, А.Ф. Шестаков. // Успехи химии. 2015. Т. 84. С. 1114-1144.
[2] G. Rupprechter et al.//ChemCatChem. 2018. V. 10. P. 5372–537.
[3] D.A. Pichugina, N.A. Nikitina, N.E. Kuz'menko//J.Phys. Chem. C. 2020. V. 124. P. 3080.

## УД-I-6
## Автоколебания скорости реакции окисления CO на меди

Бычков В.Ю., Тюленин Ю.П., Горенберг А.Я., Корчак В.Н.
*Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия*
*bychkov@chph.ras.ru*

Автоколебания скорости каталитического окисления CO на медной фольге были обнаружены в потоке смеси 40%CO-10%$O_2$-3,85%Ar-He (20-40 мл/мин) в интервале температур 350-750°C [1]. Образец медной фольги размером 5×6×0,1 мм находился в кварцевом реакторе с внутренним диаметром 6 мм параллельно обтекающему потоку реакционной смеси. Состав газовой смеси после реакции измеряли с помощью масс-спектрометра OmniStar GSD 301. Фазовый состав катализатора определяли с помощью рентгеновского дифрактометра URD-7, а морфологию поверхности фольги с помощью электронного сканирующего микроскопа JSM-7001F.

Формы и частоты колебаний зависели от температуры реактора. При 630 и 540°C наблюдали регулярные колебания с периодами 5,9 и 12,4 сек соответственно (рис.1). При температуре 580°C были обнаружены более сложные колебания, состоящие из повторяющихся последовательностей трех пиков концентраций $CO_2$. При более высоких и более низких температурах автоколебания становились нерегулярными. При 360°C наблюдали бимодальные колебания, состоящие из относительно редких нерегулярных интенсивных колебаний со средним периодом 119 сек и менее интенсивных, но более частых колебаний через каждые 6 секунд.

Обнаруженные колебания сопровождались периодическими изменениями степени окисления катализатора. На рис.2 показан один цикл колебаний концентраций, а также вычисленная кривая мгновенного баланса по кислороду. Из рис.2 видно, что в одном цикле есть интервал с нулевым значением баланса, а также интервалы с положительным и отрицательным дебалансами по кислороду, которые соответствуют процессам восстановления и окисления катализатора соответственно.

Кроме того, в ходе автоколебаний с помощью видеокамеры фиксировали изменения внешнего вида поверхности медной фольги. Установлено, что процессы окисления/восстановления сопровождались изменением цвета катализатора и движением фронта окисления/восстановления по поверхности.

Рентгенофазовый анализ образца фольги, полученного путем прерывания колебательного цикла в момент, когда катализатор находился в окисленном состоянии, показал присутствие оксида меди $Cu_2O$. Согласно результатам СЭМ, образец, находившийся в условиях автоколебаний в течение 1 ч, имеет пористую поверхность, состоящую из кристаллитов размером 1-2 мкм и пор ~1 мкм между ними. Толщина пористого слоя на поверхности составляла ~7 мкм.

Также было показано, что образец медной фольги с такой пористой поверхностью обладает многократно повышенной каталитической активностью в случае стационарных каталитических реакций.

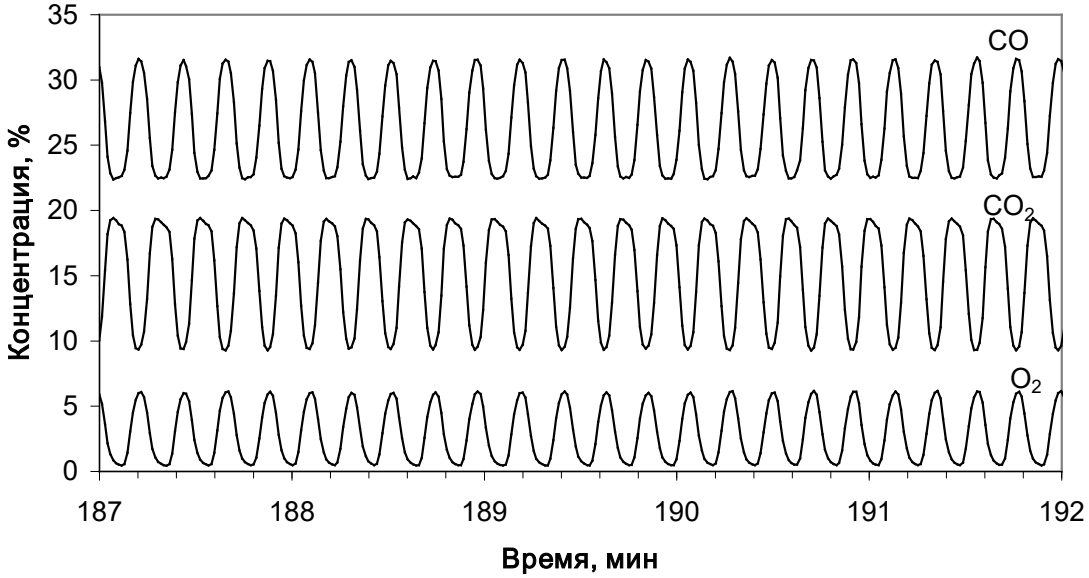



*Рис.1 Колебания концентраций CO, $CO_2$ и $O_2$ при 540℃*

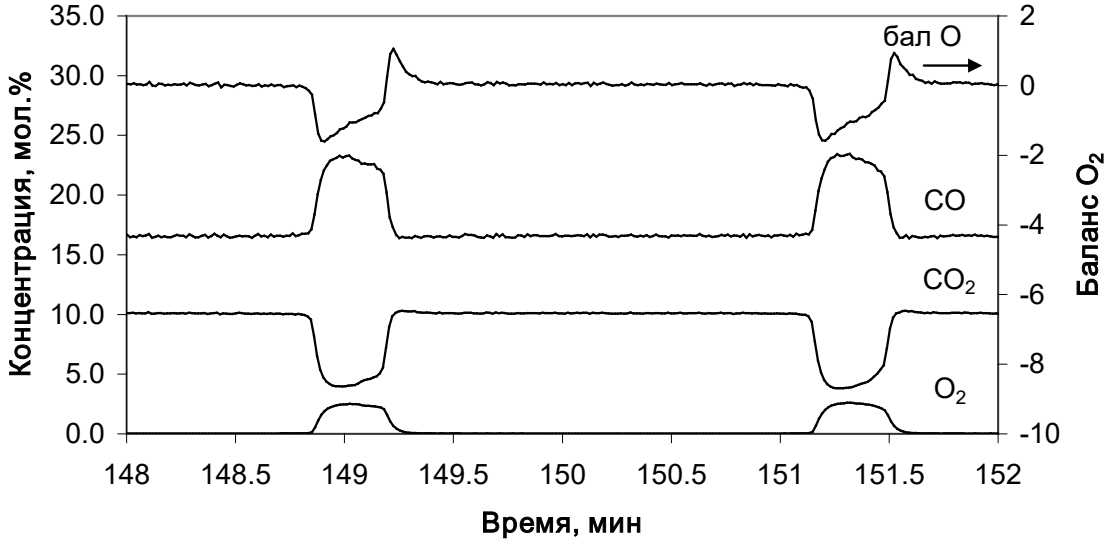



*Рис.2 Колебания концентраций CO, $CO_2$ и $O_2$ при 400° и кривая баланса по кислороду*

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 19-03-00096А.

**Литература:**

[1] V. Y. Bychkov, Y. P. Tulenin, A. Ya. Gorenberg, V. N. Korchak // Reac Kinet Mech Cat (2020) 129:57-64.

## УД-I-7
## Окисление метана на палладии: природа активных центров

Каичев В.В.[1,2], Сараев А.А.[1,2], Винокуров З.С.[1,2], Матвеев А.В.[1,2], Лалетина С.С.[3]
*1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск*
*2 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск*
*3 – Институт химии и химических технологий СО РАН, Красноярск*
*vvk@catalysis.ru*

Каталитическое окисление метана на палладии активно исследуется на протяжении многих лет. В последние годы интерес к данной теме еще больше увеличился в связи с активным использованием природного газа, состоящего в основном из метана, для производства тепловой и электрической энергии. Применение технологии каталитического сжигания метана, например, в газотурбинных установках, позволяет не только повысить эффективность горения, но и заметно снизить выбросы вредных примесей в атмосферу [1]. Кроме того, природный газ активно используется в качестве топлива двигателей внутреннего сгорания и, соответственно, возникает необходимость разработки более совершенных нейтрализаторов выхлопных газов автомобилей, содержащих значительное количество несгоревшего метана.

Следует отметить, что, несмотря на многочисленные исследования окисления метана на палладии, в литературе до сих пор нет единого мнения о природе каталитического действия палладия. Более того, нет единого мнения даже о состоянии палладия в условиях реакции и о строении активных центров, ответственных за окисление метана. Это связано с тем, что состояние палладия изменяется под воздействием реакционной среды, приводя к возникновению гистерезиса, множественности стационарных состояний и даже автоколебаний [2]. В результате, проводя анализ состояния палладиевых катализаторов до и после реакции различными методами в режиме *ex situ*, исследователи получали зачастую противоречивые результаты. Так было показано, что при окислении углеводородов может образовываться поверхностных оксид, массивный PdO и даже карбид палладия PdCx [3]. Дискуссия об активности этих состояний, в том числе в реакции окисления метана, до сих пор не закончена. В данной работе проведя *operando* исследования окисления метана на палладии в режиме автоколебаний методом рентгеновской дифракции, а также исследуя температурный гистерезис в окислении метана на палладии методами РФЭС и масс-спектрометрии, удалось сравнить активность различных состояний палладия и прояснить природу его каталитического действия. Так, исследуя автоколебания, удалось установить, что металлический палладий более активен, чем PdO [2]. Кроме того, удалось показать, что образование фазы PdCx в результате растворения углерода в приповерхностных слоях палладия не оказывает заметного влияния на скорость окисления метана. При изучении гистерезиса было показано, что PdO более активен, чем поверхностный оксид. Полученные данные сравниваются с результатами теоретических исследований.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390053-4) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-03-00419).

**Литература:**

[1] Yashnik S.A., Chesalov Yu.A., Ishchenko A.V., Kaichev V.V., Ismagilov Z.R. // Appl. Catal. B. 2017. V. 204. P. 89-106.

[2] Kaichev V.V., Vinokurov Z.S., Saraev A.A. // Catal. Sci. Technol. 2021, in press.

[3] Kaichev V.V., Saraev A.A., Matveev A.V., Dubinin Y.V., Knop-Gericke A., Bukhtiyarov V.I. // J. Phys. Chem. C. 2018. V. 122. P. 4315-4323.

# УД-I-8
# ИК-фурье спектроскопия для исследования катализаторов и механизмов каталитических реакций

Цыганенко А.А.
*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*
*atsyg@yandex.ru*

ИК-спектроскопия стала классическим методом изучения гетерогенных катализаторов. Если первые применения ИК-спектроскопии для катализа ограничивались природой активных центров, спектральной оценкой их силы и концентрации, то последующие исследования существенно расширили возможности спектроскопии в изучении поверхности благодаря развитию техники исследований и сочетанию эксперимента с расчетом.

В докладе рассматриваются успехи ИК-спектроскопии при низких или переменных температурах в изучении активных центров, структуры промежуточных продуктов реакций, катализируемых оксидами и цеолитами. Спектроскопия в широком диапазоне температур позволяет расширить число молекул – тестов, включая в их число те, которые не адсорбируются при 300 К. Адсорбция слабых протонодонорных молекул, таких как $CHF_3$, позволяет характеризовать основность поверхностных электронодонорных центров. Из одновременных измерений спектров, давления и температуры можно получить термодинамические характеристики поверхностных соединений. Для обнаружения нестабильных промежуточных продуктов каталитических и фотокаталитических реакций можно проследить эволюцию спектров с температурой и наблюдать цепочку превращений реагентов, структуру которых можно установить с помощью изотопного замещения.

Некоторые продукты адсорбции не могут быть стабилизированы при низких температурах, но возникают на поверхности в результате теплового возбуждения. Так, CO образует с катионами в цеолитах два вида комплексов. Помимо обычной C-связанной структуры возникают энергетически менее благоприятные O-связанные комплексы, которые обладают избытком энергии и могут играть роль интермедиатов в каталитических реакциях.

Латеральные взаимодействия между адсорбированными частицами изменяют каталитические свойства твердых тел и смещают полосы поглощения исследуемых молекул. Коадсорбция кислых и основных молекул приводит к взаимному усилению адсорбции. Об этом может свидетельствовать протонирование оснований, таких как аммиак или пиридин, на силанольных группах в присутствии $SO_2$ или $NO_2$. Этот эффект «индуцированной кислотности» позволяет объяснить стимулирующее действие этих газов в реакциях, катализируемых кислотными центрами.

Количественный спектральный анализ поверхностных центров невозможен без знания коэффициентов поглощения исследуемых молекул. Квантово-химические расчеты предсказывают корреляцию между частотными сдвигами при адсорбции и коэффициентами поглощения, что вполне согласуется с данными по адсорбции CO на ионных поверхностях.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и CITMA, проект № 18-53-34004

## УД-I-9

# Механизм олигомеризации алкенов на Zn-содержащих цеолитах

Габриенко А.А.[1,2], Лащинская З.Н.[1,2], Freude D.[3], Haase J.[3], Степанов А.Г.[1,2]
*1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*
*2 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*
*3 – Universität Leipzig, Leipzig, Germany*
*gabrienko@catalysis.ru*

Zn-содержащие цеолиты являются объектом интенсивных исследований на протяжении многих лет, поскольку данный тип катализаторов обладает уникальными свойствами для конверсии лёгких ($C_2$–$C_6$) алканов в ароматические углеводороды [1-5]. Первой стадией превращения алканов является дегидрирование с образованием соответствующего алкена [3, 6, 7]. Далее следует последовательное превращение алкена, олигомеризация, циклизация, дегидрирование, в бензол, толуол и ксилолы [8]. Механизм этих стадий до сих пор не исследован. Поэтому в данной работе нами были использованы возможности методов ЯМР и ИК-спектроскопии, чтобы изучить стадии трансформации пропилена и бутилена на поверхности Zn-содержащих цеолитов BEA и ZSM-5 в ароматические углеводороды [9].

С использованием спектроскопических методов было показано, что превращение алкенов на цеолитах Zn/H-BEA и Zn/H-ZSM-5, содержащих центры $Zn^{2+}$, происходит по механизму, отличному от механизма типичного для немодифицированных цеолитов (H-форма), для которых характерна высокая скорость олигомеризации алкенов и образование в качестве интермедиатов алкокси частиц или карбениевых ионов. На Zn-содержащих цеолитах олигомеризация идет заметно медленнее, а в качестве интермедиатов обнаружены π-комплексы алкенов с катионами $Zn^{2+}$ и аллильные частицы, делокализованные карбанионы или полиенильные частицы.

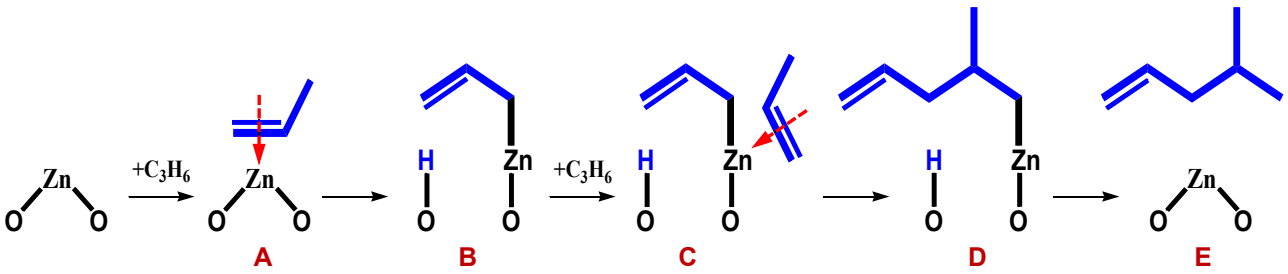



*Рис. 1. Возможный механизм олигомеризации пропилена с участием Zn-центров Zn-содержащих цеолитов. A – π-комплекс пропилена с Zn-центром, B – σ-аллилцинк, C и D – рост углеводородной цепи, E – 4-метилпент-1-ен.*

Было установлено, что олигомеризация $C_3$–$C_4$ алкенов на цеолитах Zn/H-BEA и Zn/H-ZSM-5 ведет к образованию продуктов ($C_6$–$C_9$ алкенов) строго определенной структуры и состава. Таким образом, реакция олигомеризации является селективным процессом и, по всей видимости, осуществляется путем встраивания молекул алкенов по реакционной связи Zn–C в составе цинк-аллильных интермедиатов (Рис. 1) [10, 11]. В дальнейшем образующиеся олигомерные алкены превращаются в ароматические углеводороды, бензол, толуол и

ксилолы, чем, вероятно, и объясняется высокая селективность Zn-содержащих цеолитов по данным продуктам.

Было показано, что свойства Zn-центров, введенных в цеолиты, отличаются в зависимости от их состава, катионы $Zn^{2+}$ или кластеры ZnO, применительно к ароматизации алкенов. Так центры $Zn^{2+}$ сильнее взаимодействуют с алкенами, образуются устойчивые π-комплексы. Адсорбция алкенов на кластерах ZnO слабая, что делает возможным взаимодействие алкенов с бренстедовскими кислотными центрами, как следствие, реализуется протолитический механизм превращения с образованием большого количества побочных продуктов, $C_1$–$C_3$ алканов. Таким образом, был сделан вывод, что катализаторы на основе Zn-модифицированных цеолитов, имеющих в составе только центры $Zn^{2+}$, будут более эффективными в ароматизации $C_3$–$C_4$ алкенов и алканов.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 19-43-04101, и Deutsche Forschungsgemeinschaft, проект HA 1893/22-1.

**Литература:**

[1] Scurrell M.S. // App. Catal. 1988. Vol.41. P. 89–98.
[2] Seddon D. // Catal. Today 1990. Vol.6. P. 351–372.
[3] Biscardi J.A., Iglesia E. // Catal. Today 1996. Vol.31. P. 207–231.
[4] Hagen A., Roessner F. // Catal. Rev.-Sci. Eng. 2000. Vol.42. P. 403–437.
[5] Ono Y. // Catal. Rev.-Sci. Eng. 1992. Vol.34. P. 179–226.
[6] Guisnet M., Gnep N.S. // App. Catal. A-Gen. 1992. Vol.89. P. 1–30.
[7] Lapidus A.L., Dergachev A.A., Kostina V.A., Mishin I.V. // Russ. Chem. Bull. 2003. Vol.52. P. 1094–1099.
[8] Guisnet M., Gnep N.S., Aittaleb D., Doyemet Y.J. // Appl. Catal. A-Gen. 1992. Vol.87. P. 255–270.
[9] Gabrienko A.A., Arzumanov S.S., Toktarev A.V., Freude D., Haase J., Stepanov A.G. // J. Phys. Chem. C 2019. Vol.123. P. 27573–27583.
[10] Britovsek G.J.P., Cohen S.A., Gibson V.C., Maddox P.J., van Meurs M. // Angew. Chem. Int. Ed. 2002. Vol.41. P. 489–491.
[11] Lehmkuhl H., Doring I., Nehl H. // J. Organomet. Chem. 1981. Vol.221. P. 123–130.

## УД-I-10

# Использование метода высокотемпературной ИК спектроскопии in situ в исследовании процесса каталитического алкилирования на цеолитных катализаторах структуры MFI

Арапова О.В., Наранов Е.Р., Бондаренко Г.Н., Максимов А.Л.
*Институт нефтехимического синтеза РАН, Москва, Россия*
*arapova@ips.ac.ru*

Метод высокотемпературной ИК спектроскопии диффузного отражения in situ (ИКДО), позволяет регистрировать в непрерывном режиме ИК спектры поверхности катализатора в температурном интервале 25-450 °С в токе любого газа или пара. Для регистрации спектров ИКДО использовалась высокотемпературная ячейка PIKE Diffus IR, сопряженная с ИК Фурье-спектрометром VERTEX-70. Методом ИКДО были исследованы цеолитные катализаторы структуры MFI, активные в процессе алкилирования углеводородов.

Три образца (S1, S2, S4) микро-мезопористых алюмосиликатов, различающиеся кислотными свойствами и удельной площадью поверхности, показали различную активность в процессе алкилирования толуола деценом-1. В тех же условиях катализатор ZM показывает малую активность, а катализатор ZSM-5 практически не проявляет активности в превращении толуола в толилдекан. Каждый из пяти катализаторов был предварительно прогрет в ячейке PIKE Diffus IR в токе аргона в температурном интервале 25-450°С с непрерывной регистрацией спектров ИКДО. По методике, разработанной нами ранее, был проведен расчет относительного содержания БКЦ разной силы, включая гидроксониевые катионы (Табл.1).

Табл. 1. Процентный состав кислотных центров на поверхности катализаторов типа S по данным спектров ИКДО.

| Катализатор | Сл. (3734 $см^{-1}$) | Ср.силы (3677-3651 $см^{-1}$) | Сильн. (3598 $см^{-1}$) | Супер-кислый (3355-3275 $см^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|
| S1 | 95.0 | 2.4 | 2.6 | - |
| S2 | 94.4 | 0.6 | 5.1 | - |
| S4 | 83.1 | 2.8 | 14.1 | - |
| ZM | 52.1 | 3.9 | 22.2 | 21.8 |
| ZSM-5 | 47.0 | 2.0 | 24.5 | 26.4 |

На основании анализа состава БКЦ различной силы, можно заключить, что активность в процессе алкилирования зависит от соотношения слабых и сильных БКЦ: чем больше слабых и меньше сильных, тем активность выше. Супер-кислые центры - $H_3O^+$, видимо, вообще ингибируют процесс. Сравнение спектров поверхности катализаторов в токе аргона при 450°С и в токе субстрата при 125 °С показывает резкое падение интенсивности полос от слабых и сильных БКЦ, что указывает на участие как слабых, так и сильных центров в каталитическом процессе. Сильный центр протонирует децен, а слабый центр работает как основной с хорошей делокализацией электронной плотности по связи Al-O-H, поэтому он обладает способностью к стабилизации карб-катиона, который является активным центром реакции алкилирования толуола.

Регистрацию спектров в токе субстрата (13% децена-1 в толуоле) проводили при температуре 125-250°С в условиях близких к каталитическому эксперименту. Механизм

алкилирования толуола децеком-1 хорошо иллюстрируется рисунком 1, на котором показаны спектры поверхности катализатора S1 в токе смеси толуола и децена-1, зарегистрированные при разных температурах в сравнении с модельными спектрами децена-1, толуола и п-замещенного этилтолуола в области полос валентных колебаний кратных связей в олефинах и ароматических углеводородах. В ходе повышения температуры в спектрах ИКДО удается зафиксировать интермедиаты процесса алкилирования, а именно сопряженную делокализованную двойную связь децена-1, возникающую в процессе протонирования децена, а также образующийся в ходе алкилирования п-замещенный децил-толуол. При повышении температуры падает интенсивность полос децена и растет интенсивность полос, возникающего п-децил-толуола. В спектрах ИКДО катализаторов S1 и S2 хорошо проявляются полосы в области 820-840 $см^{-1}$, относящихся к неплоским деформационным колебаниями угла CCH в п-замещенных ароматических соединениях. В спектрах S4 эти полосы имеют малую интенсивность, а в спектрах ZM и ZSM-5 замещенные ароматические соединения практически не проявляются. Эти данные позволяют заключить, что микромезопористые цеолитные катализаторы, содержащие на поверхности большое количество слабых и малое количество сильных БКЦ наиболее эффективно и селективно ведут процесс алкилирования толуола децеком-1. С другой стороны, под влиянием катализаторов с высоким содержанием сильных кислотных центров, эти процессы ингибируются.

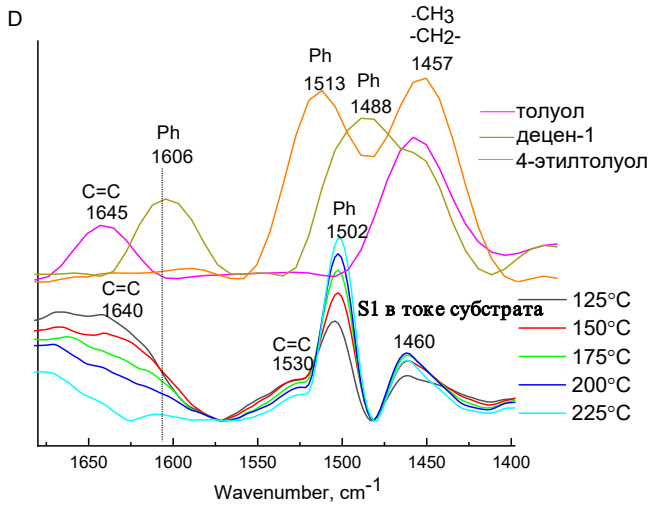



*Рис.1 Сравнение спектров ИКДО катализатора S1 в токе субстрата при разных температурах со спектрами исходных веществ и спектром 4-этил-толуола.*

Таким образом метод высокотемпературной ИК спектроскопии диффузного отражения in situ позволяет получить данные о составе кислотных центров на поверхности катализатора в ходе прокаливания катализатора в токе инертного газа. Регистрация спектров ИКДО непосредственно в токе субстрата в условиях, приближенных к условиям каталитического эксперимента дает возможность следить за содержанием на поверхности катализатора исходных веществ, продуктов каталитической реакции, а также фиксировать интермедиаты процесса, т.е. позволяет наиболее близко подойти к пониманию механизма каталитического процесса.

## УД-I-11

# Число активных центров с различной стереоспецифичностью и реакционная способность этих центров в реакции роста при полимеризации пропилена на титан-магниевом катализаторе

Барабанов А.А., Верейкина В.В., Мацько М.А., Захаров В.А.
*Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*
*barabanov@catalysis.ru*

При анализе кинетики полимеризации олефинов на катализаторах различного состава значительный интерес представляют данные о числе активных центров катализатора ($C_P$) и реакционной способности этих центров в реакции роста цепи (константах скорости роста, $k_P$). Для полимеризации пропилена на титан-магниевых катализаторах (ТМК), кинетический анализ осложняется присутствием в этих системах нескольких групп активных центров с различной стереоспецифичностью [1]. В этом случае необходимо совместно анализировать данные о содержании в полимере фракций с различной стереорегулярностью с данными о числе активных центров, производящих эти фракции. Такой подход позволяет установить распределение активных центров с различной стереоспецифичностью по числу и реакционной способности в реакции роста.

В настоящей работе с помощью комбинации метода ингибирования полимеризации радиоактивным монооксидом углерода [2] с методом элюционного фракционирования полимеров при повышении температуры (TREF) [3] определено число активных центров с различной стереоспецифичностью и константы скорости роста для этих центров при полимеризации пропилена на современном ТМК состава $MgCl_2/TiCl_4$/ди-бутил-фталат в присутствии и в отсутствии водорода. Рассчитаны доли активных центров, производящих фракции полимера с различной стереорегулярностью и найдено распределение этих центров по реакционной способности (Рис. 1).

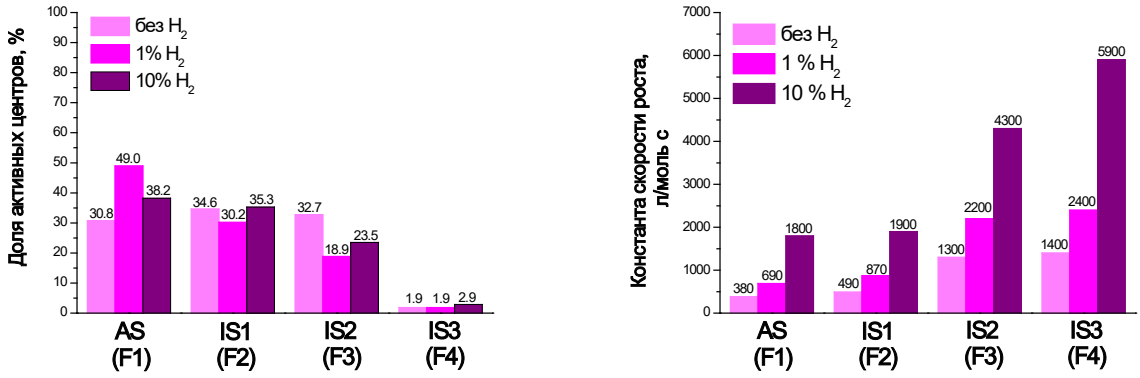



*Рис. 1. Доля центров с различной стереоспецифичностью и константы скорости роста для этих центров при полимеризации пропилена на ТМК.*

Найдено, что наименьшую долю в катализаторе имеют центры IS3, производящие высокостереорегулярную фракцию полимера. Эти же центры обладают наиболее высокой реакционной способностью в реакции роста. Доля атактических центров AS в катализаторе высока, но эти центры имеют наименьшую реакционную способность. Показано, что

константа скорости роста цепи увеличивается при увеличении стереоспецифичности активных центров.

Получены данные о влиянии водорода на распределение активных центров с разной стереоспецифичностью по реакционной способности (Рис. 1). Найдено, что при полимеризации в присутствии водорода определяемые величины $k_P$ увеличиваются для всех групп активных центров, что связано с активацией водородом временно неактивных («спящих») центров, образующихся при 2,1-внедрении молекулы пропилена в растущую полимерную цепь. Из соотношения констант скорости роста при различном количестве водорода рассчитана доля «спящих» центров для отдельных групп активных центров с различной стереоспецифичностью. В случае полимеризации без водорода, доля «спящих» центров оказалась высока и составила 70-79%.

**Литература:**

[1] Liu B., Nitta T., Nakatani H., Terano M. // // Macromolecular Chemistry and Physics. 2003. V. 204. P. 395–402.
[2] Bukatov G.D., Goncharov V.S., Zakharov V.A. // Macromolecular Chemistry and Physics. 1995. V. 196. P. 1751–1759.
[3] Nikolaeva M., Matsko M., Zakharov V. // Journal of Applied Polymer Science. 2018. V. 135. P. 46291 (1-10).

## УД-I-12
## Катализаторы на основе Co/Ce-модифицированных цеолитов в реакциях окисления монооксида углерода

Шилина М.И.[1], Кротова И.Н.[1], Удалова О.В.[2], Иванин И.А.[1]
*1 – Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
*2 – ИХФ им. Н.Н.Семенова РАН, Москва, Россия*
*mish@kinet.chem.msu.ru*

Особенности кристаллического строения цеолитов позволяют направленно формировать на их поверхности катализаторы окисления с участием полиядерных катионных комплексов переходных металлов. Недавно мы показали, что катализатор на основе кобальт-модифицированного цеолита ZSM-5, оказывается более активным и стабильным в окислении CO кислородом по сравнению с нанесенным $Co_3O_4$. Ключевую роль в адсорбции и катализе играют оксокатионы кобальта $[Co_xO_y]^{n+}$ (n = 1, 2), содержащие Co(III) [1]. Введение церия в такие системы приводит к увеличению каталитической активности [2].

В настоящей работе рассмотрена активность и синергизм в действии биметаллических систем на основе Co/Ce цеолитов в реакции окисления CO в отсутствие и в присутствии водорода. Реакции проводили в проточном реакторе при температурах 50-250$^oC$ в режимах последовательного повышения и понижения температуры в смесях 1%CO, 1%$O_2$, 98% He или (He + $H_2$). Серия катализаторов с различным соотношением кобальта и церия была синтезирована с использованием цеолитов ZSM-5 с различным силикатным модулем (Si/Al = 40, 27.5 и 15). Состояние кобальта и церия в образцах зависит от метода синтеза и величины ионного обмена. На основе структурных и спектральных исследований методами РФЭС, ИК-спектроскопии ДО, УФ-вид ДО, РФА, СЭМ и ПЭМ найдены условия формирования на поверхности цеолитов катионов металлов в нетипичных степенях окисления и координационном окружении. На поверхности биметаллических катализаторов Co/Ce-ZSM-5 формируются структуры, в которых происходит взаимодействие между Co и Ce с образованием активного кислорода. При малых содержаниях металлов (атомное отношение (Co+Ce)/Al не больше 1) ключевую роль в окислении CO играют оксокатионы кобальта и смешанные оксокатионы кобальта и церия, расположенные в каналах цеолита. В этом случае формирование и возможное участие в катализе оксидных частиц на поверхности цеолита минимизируется. Наибольшее влияние церия проявляется в селективном окислении CO в смеси с водородом. Катализатор Co/Ce-ZSM-5 с Co/Ce=3 позволяет снизить значение остаточной концентрации CO до 10 ppm.

**Благодарности:** Работа выполнена при поддержке Программы развития МГУ.

**Литература:**
[1] Shilina M.I., Rostovshchikova T.N., Nikolaev S.A., Udalova O.V. *Materials Chemistry and Physics*. 2019, V. 223. P. 287-298.
[2] Shilina M.I., Udalova O.V., Krotova I.N., Ivanin I.A., Boichenko A.N. *ChemCatChem.* 2020, V. 12. P. 2556–2568.

## УД-I-13

# Управление зародышеобразованием и ростом ядер для каталитического получения монокристаллов однослойного графена сантиметрового размера

Гребенко А.К.[1,2], Красников Д.В.[1], Laasonen K.[3], Гильштейн Е.П.[1,4], Бедрань З.В.[2], Алябьева Л.Н.[2], Можчиль Р.Н.[5,6], Ионов А.М.[5], Горшунов Б.П.[2], Насибулин А.Г.[1,2]

*1 – Сколковский институт науки и технологии, Москва, Россия*

*2 – Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия*

*3 – Aalto University, Эспоо, Финляндия*

*4 – Empa, Дюбендорф, Швейцария*

*5 – Институт физики твёрдого тела, Черноголовка, Россия*

*6 – Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва, Россия*

*d.krasnikov@skoltech.ru*

Прорывные свойства однослойного графена стимулировали усиленный интерес научного сообщества и промышленности к получению и практическому применению устройств на его основе. В частности, графен является перспективным материалом в оптоэлектронике, фотовольтаике, мембранных технологиях, катализе и электронной микроскопии. При этом, уникальные характеристики графена (подвижность носителей заряда, проводимость, механическая прочность) нивелируются дефектами и, в особенности, межзеренными границами, что обуславливает необходимость развития методов получения бездефектных объектов. Механическая эксфолиация высокориентированного пиролитического графита, позволяющая к настоящему моменту получать графен наилучшего качества, обладает ограниченной масштабируемостью. Поэтому наиболее перспективным подходом к масштабируемому синтезу монокристаллов однослойного графена признается химическое осаждение из газовой фазы на поверхности катализатора (CCVD). При этом для подавления образования второго слоя обычно используются стабильные источники углерода (как правило, метан) и металлы с невысокой растворимостью углерода (например, на основе меди).

В настоящей работе с помощью комбинации физико-химических методов (растровая электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия, терагерцовая и оптическая спектроскопии, спектроскопия комбинационного рассеяния, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, метод дифракции отраженных электронов, дифракция медленных электронов и др.) были изучены особенности нуклеации (зародышеобразования) и роста кристаллов графена на медном катализаторе, а также выявлено состояние поверхности катализатора. Полученные кинетические данные в комбинации с моделированием на основе метода функционала плотности (DFT) позволили предложить скорость-лимитирующие процессы и предложить новые модели нуклеации и роста графена. Более того, тонкая настройка условий получения графена (температура, состав реакционной среды, давление в реакторе) открыло путь к оригинальной отечественной технологии получения исключительно однослойного графена с сантиметровым размером кристаллитов (рисунок 1).

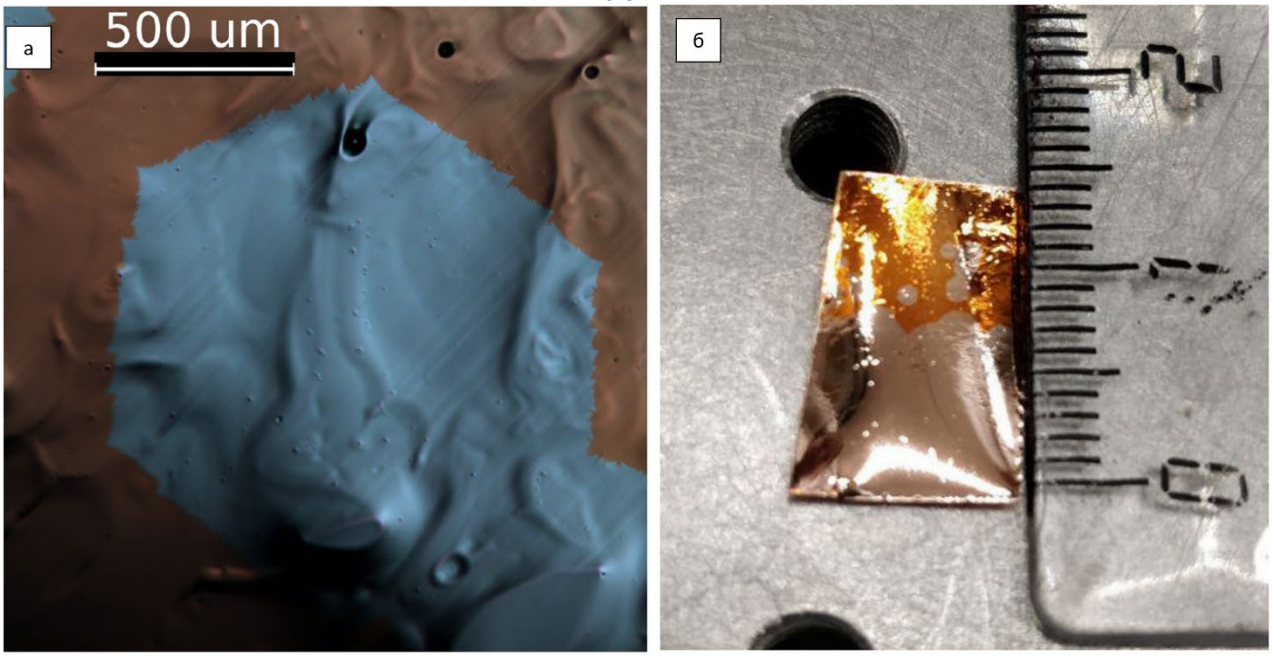



*Рис. 1. Оптическая микрофотография (а) и фотография (б) монокристаллов графена на поверхности медного катализатора*

**Благодарности:** Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-19-00226 (получение графена, исследование его свойств) и при частичной финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта 19-32-90143 (перенос графена).

## УД-I-14
## Управляемый синтез различных активных форм палладия с помощью углеродных нанотрубок, допированных азотом

Субоч А.Н., Шинкевич К.С., Свинцицкий Д.А., Стонкус О.А., Лисицын А.С., Соболев В.И., Чесноков В.В., Подъячева О.Ю.
*Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*
*pod@catalysis.ru*

Углеродные наноматериалы, допированные азотом (N-УНМ), в настоящее время рассматриваются в качестве эффективного инструмента для синтеза нанесенных металлических катализаторов с управляемыми свойствами для различного назначения [1]. Участие азотных центров N-УНМ в закреплении металлов, как правило, сопровождается улучшением их дисперсности вплоть до атомарных значений и увеличением/уменьшением их электронной плотности. Работа посвящена управляемому синтезу различных активных форм палладия с помощью углеродных нанотрубок, допированных азотом (N-УНТ), для реакций разложения муравьиной кислоты для получения водорода и селективного гидрирования ацетилена в этилен в ацетилен-этиленовых смесях. Выбор бамбукоподобных N-УНТ в качестве N-УНМ был обусловлен сочетанием в этих материалах уникальной кривизны графеновых слоев и равнодоступности всех азотных центров для взаимодействия с палладием.

Использование широкого набора физико-химических методов исследования (РФА, ПЭМ, HAADF-STEM с картированием, РФЭС на синхротронном излучении, СКР, хемосорбция CO) позволило установить, что несмотря на обогащение внешних слоев N-УНТ графитоподобными азотными центрами $N_Q$, палладий начинает взаимодействовать с пиридиноподобными азотными центрами $N_{Py}$ с образованием изолированных ионов палладия с энергией связи Pd 3d 337.7 эВ ($Pd^{2+}$-$N_{Py}$). По мере увеличения концентрации палладия от 0.2 до 2 вес. % и расходования $N_{Py}$ центров начинают образовываться наночастицы палладия (E связи Pd 3d 335.5 эВ) со средним размером 1.4 нм на $N_Q$ центрах N-УНТ ($Pd^0$-$N_Q$). Установлена высокая устойчивость изолированных ионов палладия в водородной среде до 500-600 $^oC$, при термическом воздействии кислой и щелочной сред, а также в ходе протекания каталитических реакций.

Показано, что активность и селективность Pd/N-УНТ катализаторов в реакциях разложения муравьиной кислоты и гидрирования ацетилена в этилен определяется соотношением $Pd^{2+}$-$N_{Py}$ и $Pd^0$-$N_Q$, а также размером наночастиц палладия. Установлено, что использование N-УНТ позволяет увеличить скорость реакции разложения муравьиной кислоты (кажущаяся TOF) на Pd/N-УНТ в 2-3 раза по сравнению с Pd/УНТ при одновременном увеличении селективности реакции в отношении образования водорода на 4%, что соответствует снижению концентрации CO ~ в 4 раза, рис. 1. Максимальную активность и селективность демонстрирует катализатор 0.2%Pd/N-УНТ, имеющий в своем составе только изолированные ионы палладия. Дальнейшего увеличения активности катализаторов удалось достигнуть за счет повышения плотности азотных центров на внешней поверхности N-УНТ.

Использование N-УНТ с повышенной плотностью поверхностных азотных центров позволило увеличить TOF Pd/N-УНТ ~ в 5 раз до 1800 час$^{-1}$, а селективность в отношении водорода до 99.4%.

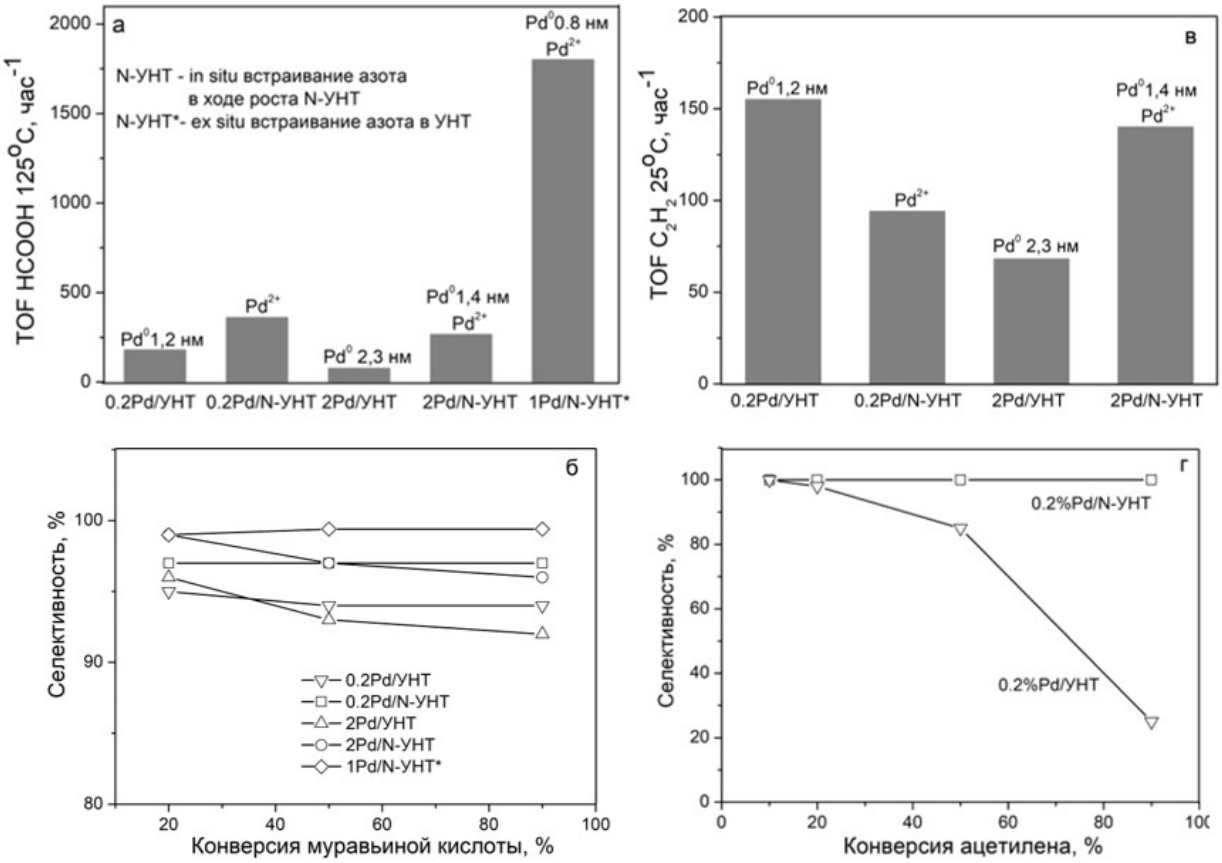



*Рис. 1. Значения TOF и селективности реакций разложения муравьиной кислоты (а, б) и гидрирование ацетилена (в, г) на Pd катализаторах, нанесенных на УНТ и N-УНТ.*

Установлено, что скорость реакции селективного гидрирования ацетилена в этилен изменяется симбатно с изменением дисперсности наночастиц для катализаторов 0.2%Pd/УНТ, 2%Pd/УНТ и 2%Pd/N-УНТ, т.е. для катализаторов, в которых металлическое состояние палладия в составе наночастиц является единственным или основным. Однако эти катализаторы показывают низкую селективность в реакции селективного гидрирования ацетилена в этилен. Селективность Pd/N-УНТ катализаторов значительно повышается при уменьшении содержания палладия за счет увеличении вклада $Pd^{2+}$-$N_{Py}$ активной формы. В результате, наивысшую 100% селективность во всем диапазоне конверсий ацетилена демонстрирует катализатор 0.2%Pd/N-УНТ, состоящий полностью из изолированных ионов палладия, рис. 1.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 17-73-30032.

Литература:

[1] He L., Weniger F., Neumann H., Beller M.//Angew. Chem. Int. Ed. 2016. V. 55. P. 2.

## УД-I-15
## Синтез каталитически активных наночастиц Pd для ТЭ

Губанова Н.Н.[1,2], Иванова А.Г.[2], Матвеев В.А.[1], Шилова О.А.[2]
*1 – НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ, Гатчина, Россия*
*2 – Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия*
*3 – Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ», Санкт-Петербург, Россия*
*gubanova_nn@pnpi.nrcki.ru*

В настоящее время топливные элементы (ТЭ) рассматриваются как реальная альтернатива источникам энергии, работающим на природных ископаемых видах топлива. Особый интерес исследователей направлен на разработку новых каталитических покрытий для электродов. Композиты, входящие в состав покрытий, должны быть конкурентоспособными, а по электрофизическим и электрохимическим свойствам не уступать, а может и превосходить стандартный катализатор E-tek (платиновая чернь на саже). В связи с этим целью данной работы являлась разработка альтернативного каталитического материала электрода ТЭ, на основе наночастиц палладия с повышенной каталитической активностью.

Синтез каталитически активных наночастиц палладия проводили путем химического восстановления металла из раствора соли $PdCl_2$. В качестве растворителя использовали воду, этанол или этиленгликоль, а восстановителем являлись муравьиная кислота или гидразингидрат.

Каталитическую активность наночастиц Pd оценивали косвенно с помощью метода циклической вольтамперометрии (ЦВА), по адсорбционной емкости электродов с композитным слоем, представляющих собой смесь суперпроводящей сажи, металла и связующего полимера (рисунок 1). Фазовый состав и размер кристаллитов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА).

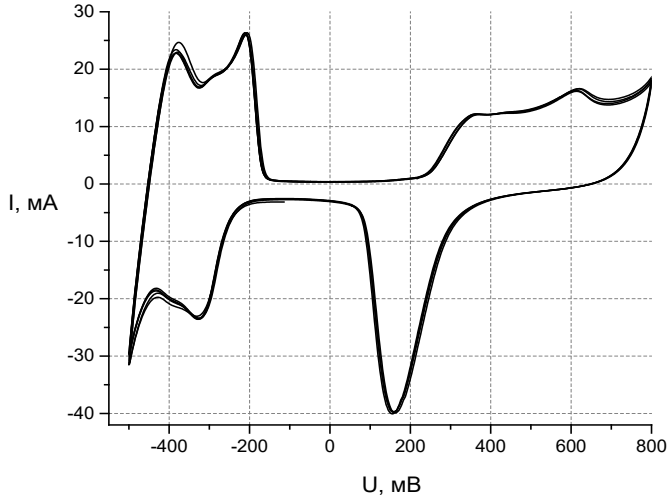



*Рис. 1. ЦВА-грамма электрода с композитным покрытием на основе наночастиц Pd, измеренная относительно псевдоэлектрода сравнения – серебряной проволоки в 0,5 М растворе $H_2SO_4$ при скорости развертки напряжения 30 мВ/с.*

РФА анализ показал, что в результате синтеза образуются наночастицы металлического палладия, размер $D_{ОКР}$ кристаллитов вдоль направления 111 составляет от 7,5 до 20 нм. Электрохимически активная площадь поверхности катализатора (ESA) была определена согласно методике описанной в работе [1], и в зависимости от способа получения наночастиц Pd составила порядка 22 - 28,5 $м^2/г$. Необходимо отметить, что ранее нами были получены кремнезёмные покрытия, содержащие наночастицы Pd и Pt меньшего размера (4-8 нм) [2], однако они проявляли более слабую каталитическую активность.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 20-03-00938.

**Литература:**

[1] Разработка функционального композитного каталитического материала на основе Pt@C для электродов твердополимерного топливного элемента /А. Г. Иванова, Н. Н. Губанова, О. А. Загребельный, Е. Л. Краснопеева, И. Ю. Кручинина, О. А. Шилова // Журнал неорганической химии. 2021. Том 66, № 5. С. 1–4.

[2] Shilova, O.A. Processes of film-formation and crystallization in catalytically active ‘spin-on glass’ silica films containing Pt and Pd nanoparticles / Shilova O.A., Gubanova N.N., Matveev V.A., Ivanova A.G., Arsentiev M.Y., Pugachev K.E., Ivankova E.M., Kruchinina I.Yu. // Journal of Molecular Liquids. 2019. 288. c.110996-11104.

## УД-I-16

# Развитие научных основ синтеза оксидных катализаторов методом горения энергоемких органометаллических соединений

Комова О.В., Нецкина О.В., Симагина В.И., Муха С.А., Одегова Г.В., Почтарь А.А., Булавченко О.А., Ищенко А.В.
*Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*
*komova@catalysis.ru*

Горение органометаллических соединений широко используется для синтеза различных оксидов, значимой областью использования которых является катализ, где они применяются как носители и активные компоненты многих процессов. В большинстве случаев его проводят следующим образом: готовят водный раствор нитратов металлов с органическим веществом (аминокислоты, мочевина, лимонная кислота, этиленгликоль и др.), далее раствор нагревают в различных условиях, где он сначала упаривается до состояния вязкого гелеподобного предшественника, а затем воспламеняется. Из недостатков такого процесса следует отметить часто проявляющийся взрывоподобный характер горения всего объема образца, сопровождающийся резким выбросом пламени, газа и образующегося твердого продукта. Этот режим плохо управляем и в литературе обозначен как объемное горение [1].

Наши исследования показали [2-5], что режим послойного горения (ПГ) высушенного и спрессованного в таблетку глицин-нитратного предшественника является наиболее продуктивным и управляемым режимом синтеза сложных оксидов ($LaMnO_3$, $LaCrO_3$, $LaFeO_3$, $La_2NiO_4$, $CuFe_2O_4$) без дополнительной стадии прокаливания. Внешний источник тепла необходим только в течение короткой стадии инициации процесса горения. Далее горение таблетки происходит при комнатной температуре. Исследование продуктов комплексом методов (РФА, ИК НПВО, ПЭМ ВР, термический анализ и др.) свидетельствует, что в режиме ПГ развиваются более высокие температуры, приводящие к увеличению выхода фазы оксида с меньшим содержанием термоустойчивых примесей карбонатов лантана. Относительно высокие значения удельной поверхности обеспечиваются за счет интенсивного газообразования. Отметим, что данным способом нами были синтезированы катализаторы активные в процессах окисления сажи [3] и фотокаталитического окисления ацетона.

В ходе дальнейшего изучения режима ПГ было установлено, что скорость горения таблетки и состав предшественника относятся к важным факторам, определяющим фазовый состав образующегося продукта. Так, при синтезе $LaCrO_3$ [4] было отмечено, что в условиях добавления водного раствора аммиака в состав предшественника и увеличения щелочности раствора происходит формирование стабильного хелатного комплекса хрома с глицином, для которого характерна более высокая температура разложения и низкая скорость горения таблетки предшественника. Это негативно отражалось на характеристиках продукта горения, большая часть которого была представлена аморфной фазой. Для получения кристаллического $LaCrO_3$ требовалось дополнительное прокаливание.

С другой стороны, перспективность введения аммиака в состав предшественника была продемонстрирована при синтезе феррита меди, что определило характер взаимодействия

исходных компонентов и его термокинетические свойства [6]. Снижение скорости горения таблетки позволило понизить температуру в зоне формирования продукта. Это увеличило выход медь-железо смешанного оксида со структурой кубической шпинели с 34 до 80 %. Использование метода дифференцирующего растворения позволило установить стехиометрию этого оксида - $Cu_{0,67}Fe_{0,33}O_4$, а также оценить содержание примесей. Эти данные хорошо совпали с результатами РФА. Исследование образца, состоящего преимущественно из фазы кубической шпинели, методом ИК НПВО, включая ближнюю ИК область, позволило предположить присутствие $Fe^{2+}$ в ее составе. Отметим, что эта шпинель, благодаря высокому содержании $Fe^{2+}$, показала высокую активность в каталитических реакциях гидролиза и гидротермолиза амминборана – перспективных процессах получения $H_2$ для нужд водородной энергетики [7].

Отдельным подходом выступает синтез стехиометрических комплексных соединений переходных металлов, содержащих в своем составе насыщенные азотом лиганды (аминогуанидин нитрат, семикарбазид, этилендиамин, имидазол и т.д.) и анионы-окислители (нитраты и перхлораты). Было показано, что состав данных соединений определяет характер и скорость их термолиза/горения. На основании проведенных исследований выбраны соединения, успешно зарекомендовавшие себя в высокотемпературном самораспространяющемся синтезе при получении никельсодержащих нанесенных катализаторов гидрирования оксидов углерода.

Кроме того, энергоемкие органометаллические соединения могут вводиться в состав твердотопливных композиций и обеспечивать формирование каталитически активной фазы непосредственно в волне горения. Это актуально для газогенерирующих составов подушек безопасности и парафиновых топлив прямоточных двигателей [8].

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

**Литература:**

[1] Mukasyan A.S., Dinka P. // Int. J. Self-Propagating High-Temperature Synth. 2007. V.16. P.23–35.
[2] Komova O.V., Mukha S.A., Netskina O.V., Odegova G.V., Pochtar` A.A., Ishchenko A.V., Simagina V.I. // Ceram. Int. 2015. V.41. P.1869–1878.
[3] Komova. O.V., Simagina V.I., Mukha S.A., Netskina O.V., Odegova G.V., Bulavchenko O.A., Ishchenko A.V., Pochtar' A.A. // Adv. Powder Technol. 2016. V.27. C.496–503.
[4] Симагина В.И., Комова О.В., Нецкина О.В., Одегова Г.В., Булавченко О.А., Ищенко А.В. // Альтернативная энергетика и экология (ISJAEE). 2017. № 25-27. С.71-87.
[5] Komova O.V., Mukha S.A., Ozerova A.M., Odegova G.V., Simagina V.I., Bulavchenko O.A., Ishchenko A.V., Netskina O.V. // Materials. 2020. V.13. № 22. P.5091: 1-18.
[6] Симагина В.И., Комова О.В., Одегова Г.В., Нецкина О.В., Булавченко О.А., Почтарь А.А., Кайль Н.Л. // ЖПХ. 2019. Т. 92. N 1. С.24-34.
[7] Komova O.V., Odegova G.V., Gorlova A.M., Bulavchenko O.A., Pochtar A.A., Netskina O.V., Simagina V.I. // Int. J. Hydrogen Energy.2019. V.44. P.24277-24291.
[8] Shiplyuk A.N., Lukashevich S.V., Simagina V.I., Netskina O.V., Komova O.V. // Journal of Physics: Conference Series. 2020. V.1556. N1. P.012038: 1-8.

## УД-I-17

# Влияние порядка нанесения железа и палладия на оксид алюминия на способность металлов к восстановлению и каталитические свойства в гидродехлорировании 4-хлорфенола и диклофенака

Локтева Е.С.[1], Толкачев Н.Н.[2], Шишова В.В.[1], Филимонов Д.С.[1], Маслаков К.И.[1]
*1 – МГУ имени М.В.Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*
*2 – ИОХ им. Н.Д.Зелинского РАН, Москва, Россия*
*e.lokteva@rambler.ru*

Важной экологической проблемой является утилизация хлорированных органических соединений, присутствующей в сточных водах, в частности, хлорированных фенолов, которые широко используют в качестве интермедиатов в органическом синтезе, в составе средств защиты растений и дезинфекции, красителей, для обработки дерева и др. [1], и хлорированных компонентов лекарственных средств, например, диклофенака. Гидродехлорирование (ГДХ) как метод утилизации предотвращает образование таких опасных побочных продуктов окислительных способов переработки, как диоксины и фосген. Весьма перспективны биметаллические катализаторы ГДХ, включающие палладий [2,3].

В настоящей работе катализаторы готовили одновременной ($FePd/Al_2O_3$-1) или последовательной ($FePd/Al_2O_3$-2) пропиткой оксида алюминия (Engelhard, 185 $м^2/г$) сначала нитратом железа, затем нитратом палладия, и сравнивали с монометаллическими катализаторами. Целевое содержание палладия составляло 1 мас.%, железа 10 мас.%. Прекурсоры прокаливали при 400°C и восстанавливали разными способами: (1) обработкой $H_2$ в сухом виде при 320°C (палладийсодержащие системы) или 500°C ($Fe/Al_2O_3$), (2) обработкой $H_2$ в водной суспензии при 30°C в присутствии $NaBH_4$ (0.1M раствор), (3) обработкой $H_2$ в водной суспензии при 30°C в присутствии фенола (75 мг/л). Проведено исследование катализаторов методом РФЭС до и после восстановления $H_2$ при 320°C, а Fe-содержащих катализаторов еще и методом Мёссбауэровской спектроскопии после восстановления $H_2$ при высоких температурах. Кроме того, катализаторы испытаны в ГДХ 4-хлорфенола (4-ХФ) и натриевой соли диклофенака (ДКФ) при 30°C в водных растворах (75 мг/л). Результаты приведены на рис. 1.

Как видно из рис. 1А, восстановление в жестких условиях (320°C, 2 ч) обеспечивает более высокую активность биметаллических катализаторов в первом цикле использования по сравнению с мягким восстановлением ($NaBH_4$+$H_2$, водный раствор, 30°C, 1 ч). В начальный период реакции катализатор $FePd/Al_2O_3$-2 несколько более активен, однако после 60 мин реакции активность обоих биметаллических катализаторов резко возрастает, и полное превращение 4-ХФ в фенол достигается приблизительно одновременно. Это свидетельствует о восстановлении активного компонента, протекающем под действием реакционной среды. Во втором цикле использования, после пребывания катализаторов в реакционной среде, их активность значительно возрастает по сравнению с первым циклом, и практически совпадает с достигнутой после высокотемпературного восстановления, хотя начальная скорость реакции несколько выше в случае $FePd/Al_2O_3$-1.

Учитывая восстанавливающее действие реакционной среды, перед тестированием в ГДХ натриевой соли диклофенака (ДКФ) катализаторы восстанавливали фенолом в водном растворе (75 мг/л) в присутствии водорода при 30°C (1 ч). Такие мягкие условия способствуют

экономии энергии и более практичны для переработки водных растворов. Результаты тестирования приведены на рис. 1Б.

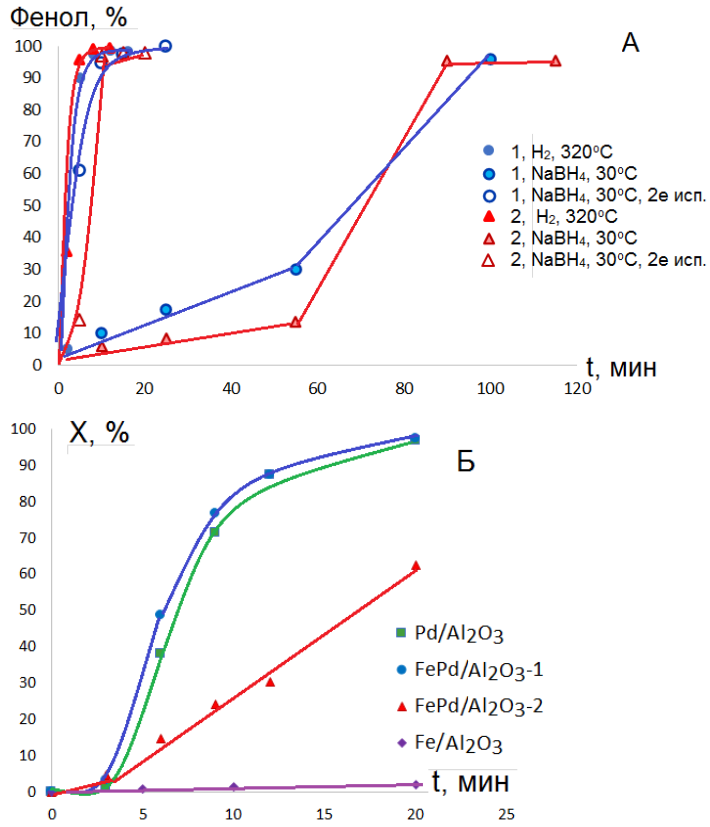



*Рис. 1.*
*А: ГДХ 4-ХФ в присутствии биметаллических катализаторов $FePd/Al_2O_3$ (15 мл раствора 4-ХФ, 0.1 г катализатора), 1 - совместная пропитка, 2 – последовательная пропитка, после восстановления в жестких и мягких условиях; 2е исп. – повторное использование после мягкого восстановления без дополнительной обработки.*
*Б: ГДХ натриевой соли диклофенака (15 мл раствора ДКФ, 0.1 г катализатора), X – содержание продукта полного гидродехлорирования (анилинфенилацетат).*

Видно, что железный катализатор малоактивен в реакции ГДХ ДКФ. Он несколько более активен в ГДХ 4-ХФ. Все палладийсодержащие катализаторы проявили значительную эффективность в ГДХ диклофенака, причем $FePd/Al_2O_3$-1 незначительно более активен по сравнению с $Pd/Al_2O_3$, а $FePd/Al_2O_3$-2 заметно менее активен. Различия можно объяснить значительно повышенной способностью палладия к восстановлению в составе $FePd/Al_2O_3$-1 по сравнению с $FePd/Al_2O_3$-2, обнаруженной методом РФЭС. Повышенная способность железа к восстановлению в составе $FePd/Al_2O_3$-1, найденная при помощи Мёссбауэровской спектроскопии и РФЭС, не приводит к улучшению его каталитических свойств. Железо в ходе жесткой обработки (500°C) восстанавливается из $Fe^{3+}$ до $Fe^{2+}$, однако только в составе $FeP/Al_2O_3$ появляется до 15% $Fe^0$, и это не способствует высокой активности в ГДХ.

Таким образом, в работе изучены условия восстановления палладия и железа в составе биметаллических катализаторов и обнаружена возможность их мягкого восстановления водородом в присутствии водного раствора фенола.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 20-53-10005. Авторы выражают благодарность Программе развития МГУ за обеспечение доступа к научному оборудованию.

**Литература:**

[1] Juhler R.K.; Sørensen S.R.; Larsen L. //Water research. 2001. V.35. P. 1371-1378.
[2] Liu M.; Huang R.; Li C et al.// Chemical Engineering Science. 2019. 201. 121-131.
[3] Lokteva E.S., Shisova V.V., Tolkachev N.N. et al. // Molecules. 2021. 26. 141.

## УД-I-18

# Роль носителя $CeO_2$ в механизме окисления на кластерах золота, стабилизированных тиолатными лигандами

Никитина Н.А., Пичугина Д.А., Кузьменко Н.Е.
*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
*nnikitina1719@gmail.com*

Монооксид углерода является известным газом-загрязнителем. Разработка катализатора окисления CO в $CO_2$ является важной задачей. Реакция окисления CO считается модельной для изучения механизма гетерогенно-каталитических процессов. В качестве катализатора для низкотемпературного окисления CO могут быть использованы наночастицы золота. Фундаментально новыми катализаторами являются кластеры золота, стабилизированные лигандами (фосфины, тиолаты) [1]. Данные кластеры золота имеют точно определенную структуру и атомный состав. Несмотря на большее количество работ, посвященных окислению CO, некоторые вопросы остаются открытыми: 1) роль лигандов; 2) влияние носителя; 3) механизм реакции [2].

Цель данной работы – провести моделирование механизма окисления CO на $Au_{20}(SCH_3)_{13}$ и системе $Au_{20}(SCH_3)_{13}/CeO_2$, установить как носитель $CeO_2$ влияет на механизм реакции. Метод DFT/PBE использовался в программе VASP.

Согласно результатам, кластер золота, стабилизированный тиолатными лигандами $Au_{20}(SCH_3)_{16}$, инертен по отношению к $O_2$ и CO из-за сильной связи Au-S. Для активации кластера золота, стабилизированного тиолатными лигандами, использовали нагрев с частичным удалением лигандов. Эта стадия может происходить при приготовлении катализатора, когда он подвергается отжигу при высоких температурах. Согласно результатам, энергии адсорбции уменьшаются в ряду мономерный> тримерный> октомерный фрагменты. Окисление CO молекулярным кислородом на кластере $Au_{20}(SCH_3)_{13}$ описывается механизмом Ленгмюра- Хиншелвуда. Энергии активации всех стадий окисления невысокие, однако, этот модельный катализатор требует высокотемпературной предварительной обработки для частичного удаления лигандов.

Было проведено исследование активации $O_2$ и CO на $Au_{20}(SCH_3)_{13}/CeO_2$. Молекула CO адсорбируется на атоме золота кластера, кислород активируется на границе частица-носитель, что согласуется с общей концепцией в катализе о важной роли границы раздела и влиянии носителя. Было проведено моделирование окисления CO по механизмам Марса-Ван-Кревелена и Ленгмюра-Хиншельвуда на $Au_{20}(SCH_3)_{13}/CeO_2$. По механизму Марса-Ван-Кревелена молекула CO и кислород из носителя $CeO_2$ образуют промежуточный комплекс OCO_ $Au_{20}(SCH_3)_{13}/CeO_{2-x}$. Затем наблюдается образование и десорбция молекулы $CO_2$. По механизму Ленгмюра-Хиншелвуда молекулярный кислород адсорбируется на поверхности $CeO_2$. Затем происходит диссоциация молекулы $O_2$. Молекула CO и атом O взаимодействуют и образуют промежуточное соединение $OCO_OAu_{20}(SCH_3)_{13}/CeO_2$ с последующей десорбцией $CO_2$. Вторая молекула CO взаимодействует с атомом O, происходит образование и десорбция оксида углерода (IV).

## УД-I-18

Энергии активации на кластере с носителем $CeO_2$ ниже, чем на самом $Au_{20}(SCH_3)_{13}$. Носитель $CeO_2$ принимает непосредственное участие в механизме окисления CO.

**Благодарности:** Работа была выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования «Комплекс моделирования и обработки данных исследовательских установок мега-класса» НИЦ «Курчатовский институт», http://ckp.nrcki.ru/.

**Литература:**

[1] Пичугина Д.А., Кузьменко Н.Е., Шестаков А.Ф. // Успехи химии. 2015. № 11. С. 1114-1144.
[2] Nie X., Qian H., Ge Q., Xu H., Jin R // ACS Nano.2012. V. 6. p. 6014-6022.

## УД-I-19

# Механизмы реакций и новые синтетические возможности гомогенных каталитических систем на основе цирконоценов и алюминийорганических соединений

Парфенова Л.В.[1], Ковязин П.В.[1], Тюмкина Т.В.[1], Бикмеева А.Х.[1], Исламов Д.Н.[1], Мухамадеева О.В.[2]

*1 – Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа, Россия*

*2 – Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия*

*luda_parfenova@ipc-ras.ru*

Создание новых продуктов на основе гомогенных каталитических процессов типа Циглера-Натта требует глубокого понимания механизмов реакций. Современные модели предполагают участие биметаллических структур каталитически активных центров, образованных взаимодействием между комплексами переходных металлов и сокатализаторами, а также учета особенностей динамики лигандов в составе интермедиатов [1-3].

С целью выяснения роли металлгидридных, -алкильных и металлациклических интермедиатов в циглер-наттовских процессах нами с помощью спектроскопии ЯМР исследованы реакции комплексов Zr с алюминийорганическими соединениями (АОС) и активаторами (МАО, ТЭАО, ТИБАО, 2,6-$Bu^t_2ArOAlBu^i_2$, $[CPh_3][B(C_6F_5)_4]$, $B(C_6F_5)_3$). В системах на основе хлоридов и гидридов цирконоценов $L_2ZrCl_2$ – $XAlBu^i_2$ (L= Cp, $Me_2SiCp_2$, $Me_2SiInd_2$, X=H, $Bu^i$) и $[Cp_2ZrH_2]_2$ – $ClAlR_2$ (R= Me, Et, $Bu^i$) в присутствии активаторов (МАО, $(Ph_3C)[B(C_6F_5)_4]$ или $B(C_6F_5)_3$) показано образование промежуточных Zr,Zr- и Zr,Al-гидридных комплексов. Впервые экспериментально доказано, что направления димеризации и олигомеризации алкенов реализуются при участии различных типов активных интермедиатов: высокомолекулярные агрегаты бис-циркониевых гидридных комплексов оказались ключевыми интермедиатами димеризации алкенов, тогда как катионные Zr,Al-гидриды приводят к образованию олигомеров [4,5].

Проведено квантово-химическое исследование реакций комплексов $Cp_2ZrH_2$, $Cp_2ZrHCl$, $Cp_2ZrMe_2$, $Cp_2ZrMeCl$ и $Cp_2ZrCH_2CH_2$ (цирконациклопропан) с цепочечными и кластерными моделями метилалюмоксана. Показано, что кластеры МАО образуют слабые ассоциаты с комплексами циркония, тогда как цепочечные структуры способствуют образованию термодинамически стабильных аддуктов. Термодинамическая стабильность комплексов снижается в ряду [$Cp_2ZrH_2$-МАО-цепь]> [$Cp_2ZrHCl$-МАО-цепь]> [$Cp_2ZrMe_2$-МАО-цепь]> [$Cp_2ZrMeCl$- МАО-цепь]> [$Cp_2ZrCH_2CH_2$- МАО-цепь]. Обнаружен термодинамически выгодный перенос атома хлора от комплексов $Cp_2ZrHCl$ и $Cp_2ZrMeCl$ к атому алюминия в составе цепочечной модели МАО. Оказалось, что внедрение пропена с образованием предшественников активных центров полимеризации $Cp_2Zr(Alk)$-O(МАО) с сильно поляризуемой связью Zr-O возможно только для комплексов $Cp_2ZrHCl$, $Cp_2ZrMe_2$ и $Cp_2ZrMeCl$ с цепочечными структурами МАО. Для комплексов, образованных кластерами МАО, реакции сопровождаются высокими энергиями активации в основном из-за стерических затруднений.

## УД-I-19

Встраивание алкена в структуру цирконациклопропана $Cp_2ZrCH_2CH_2$ может происходить при участии как цепочечных, так и кластерных структур активатора.

Разработан метод однореакторного диастереоселективного и энантиоселективного синтеза функционально замещенных олигомеров линейных алкенов [6]. Показано, что проведение реакции терминальных алкенов с $AlR_3$ (R=Me, Et, $Bu^i$) в присутствии энантиомерно чистых *анса*-комплексов Zr (*rac*- $[Y(\eta^5\text{-}C_9H_{10})_2]ZrCl_2$, Y= $SiMe_2$, $C_2H_4$) и активаторов (MAO, $[CPh_3][B(C_6F_5)_4]$) позволяет получать функционализированные продукты олигомеризации с высокой хемо-, диа- (99%*de*) и энантиоселективностью (>95%*ee*). Представленная стратегия может быть в дальнейшем использована для синтеза широкого спектра хиральных стереорегулярных молекул- структурных блоков, необходимых для получения биологически активных соединений и новых материалов. С целью выявления факторов, определяющих стереоселективность данных процессов, проведен комплекс теоретических исследований реакции димеризации алкенов с участием алкилхлоридных комплексов $L_2MMeCl$, $L_2MMe(\mu\text{-}Cl)AlMe_3$ и катиона $[L_2MR^+]$ (M= Ti, Zr; L= $Me_2CInd_2$, $Me_2SiInd_2$, $C_2H_4Ind_2$, $H_2C(CpBu^t)_2$, $Me_2SiTHInd_2$, $C_2H_4THInd_2$) с рассмотрением стадий последовательной координации двух молекул алкена, а также возможности обрыва цепи по направлению β-H элиминирования и образования винилиденовых олигомеров. На основе квантово-химических расчетов сделан прогноз взаимосвязи каталитических свойств металлоценов с природой металла (M= Ti и Zr), типа мостика (одночленные, двучленные, кремний- и углеродсодержащие) и фрагмента, задающего планарную хиральность комплексов (циклопентадиенильные, инденильные, тетрагидроинденильные лиганды) в составе комплекса.

Полученные результаты вносят вклад в развитие высокоселективных методов построения C-C, C-H и металл- C связей, а понимание природы и принципов действия активных центров в гомогенных каталитических системах типа Циглера-Натта создают фундамент для дальнейшего развития и разработки новых высокоэффективных процессов и технологий переработки углеводородного сырья.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 19-73-10122.

**Литература:**

[1] Parfenova L.V., Kovyazin P.V., Nifant'ev I.E., Khalilov L.M., Dzhemilev U.M. // Organometallics. 2015. V.34 (14). P. 3559.
[2] Parfenova L.V., Zakirova I.V., Kovyazin P.V. Karchevsky S.G., Istomina G.P., Khalilov L.M., Dzhemilev U.M.// Dalton Trans. 2016. V. 45. P.12814.
[3] Parfenova L.V., Kovyazin P.V., Gabdrakhmanov V.Z., Istomina G.P., Ivchenko P.V., Nifant'ev I.E., Khalilov L.M., Dzhemilev U.M. // Dalton Trans. 2018. V. 47. P.16918.
[4] Parfenova L.V., Kovyazin P.V., Bikmeeva A.Kh. // Molecules. 2020. V.25. P. 2216.
[5] Parfenova L.V., Kovyazin P.V., Bikmeeva A.Kh., Palatov E.R. // Catalysts. 2021. V.11. P. 39.
[6] Kovyazin P.V., Abdullin I.N., Parfenova L.V. // Cat. Commun. 2019. V.119. P. 144

# УД-I-20

# Новые процессы стереоселективного окисления, катализируемого бис-амино-бис-пиридиновыми комплексами марганца

Курганский В.И.[1,2], Оттенбахер Р.В.[1,2], Талзи Е.П.[1,2], Брыляков К.П.[1,2]
*1 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*
*2 – Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*
*r.ottenbakher@g.nsu.ru*

Создание каталитических систем для стереоселективной окислительной функционализации органических субстратов является актуальной задачей синтетической химии; большое внимание исследователей в последнее десятилетие привлекли комплексы марганца(II) в качестве катализаторов таких процессов с использованием экологически безопасного окислителя пероксида водорода [1]. В данной работе мы изучали комплексы марганца(II) с хиральными тетрадентатными бис-амино-бис-пиридиновыми лигандами (Рис. 1) в каталитических реакциях энантиоселективного эпоксидирования енамидов и энантиоселективного С-Н гидроксилирования арилалканов.

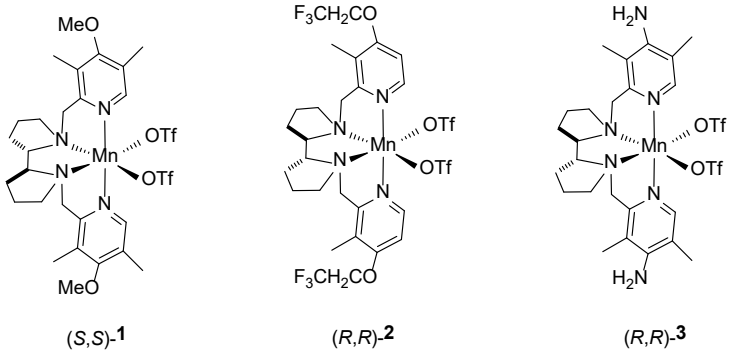



*Рис. 1. Комплексы марганца(II) с хиральными лигандами.*

Было установлено, что эпоксидирование амидов *транс*-коричной кислоты протекает с высокими выходами и высокой энантиоселективностью (энантиомерный избыток до 95-99 % *ee*), которая слабо зависит от природы заместителей в амидной группе (Рис. 2). Енамиды с *цис*-конфигурацией эпоксидировались с несколько меньшей энантиоселективностью (60-97 % *ee*), которая, однако, значительно увеличивалась при наличии N-H фрагмента в амидной группе субстрата. Такое влияние указывает на образование водородной связи между *цис*-енамидом и предполагаемой активной окисляющей частицей $Mn^{V}$=O. Наибольшая энантиоселективность наблюдалась при катализе комплексом **3**, содержащим в пиридиновом фрагменте лиганда сильные электронодонорные $NH_2$-группы.

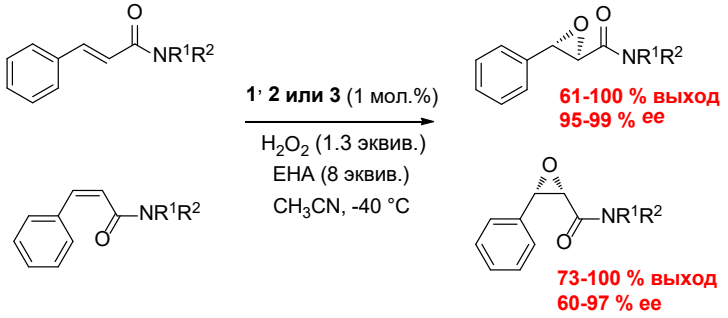



*Рис. 2. Каталитическое энантиоселективное эпоксидирование енамидов $H_2O_2$.*

Было показано, что использование полифторированных спиртов в качестве растворителей позволяет асимметрически окислять этилбензол до 1-фенилэтанола (с выходами 50-70 % и энантиоселективностью до 57-88 % ее) пероксидом водорода при катализе комплексом **2**. Последующее окислительное кинетическое разделение, проводимое «one-pot» при добавлении $CH_3CN$, снижало итоговый выход спирта до 38-40 %, но увеличивало его энантиомерную чистоту до 93-97 % ее (Рис. 3).

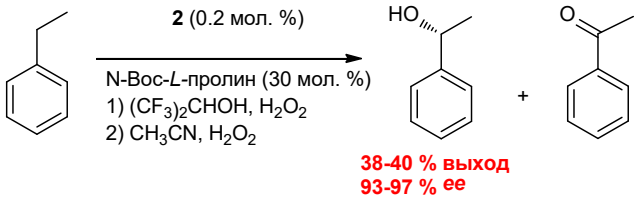



*Рис. 3. Каталитическое энантиоселективное «one-pot» гидроксилирование/ОКР этилбензола.*

Было изучено каталитическое энантиоселективное гидроксилирование защищенных по NH группе 3,4-дигидрохинолинонов пероксидом водорода в присутствии комплекса **2** (Рис. 4). В данных реакциях высокие энантиомерные избытки (72-92 %) достигались даже без существенного вклада кинетического разделения, выходы составляли 35-60 %. Основными побочными продуктами оказались хиральные 3,4-эпоксиды (выход 8-15 %).

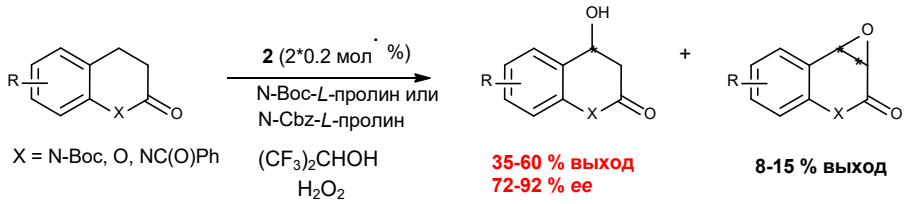



*Рис. 4. Каталитическое энантиоселективное гидроксилирование 3,4-дигидрохинолинонов и 3,4-дигидрокумарина.*

Природа образования эпоксидов в данных условиях не совсем ясна. Было экспериментально показано, что эпоксид *не* образуется при попытке окисления Boc-защищенного хинолинона, а также *не* образуется из спирта (целевого продукта гидроксилирования) при катализе комплексом **2**. Однако было найдено, что 3,4-дигидрокумарин подвергается частичной десатурации с образованием кумарина, и последний успешно окисляется в соответствующий эпоксид в данных каталитических условиях. Незащищенный 3,4-дигидрохинолинон дает продукт десатурации как основной (32 %), тем не менее образование эпоксида в данной реакции не зафиксировано. Таким образом, биомиметическая каталитическая система на основе комплекса **2** демонстрирует ранее не описанную зависящую от субстрата смешанную реакционноспособность по типу гидроксилазы/десатуразы/эпоксидазы.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 20-13-00032.

**Литература:**

[1] Ottenbacher R.V., Talsi E.P., Bryliakov K.P. // Chem. Rec. 2018. T.18. C. 78-90.

## УД-I-21

# Хиральные стереохимически инертные комплексы кобальта(III) в качестве неклассических органокатализаторов с функцией доноров водородной связи

Ларионов В.А.[1], Смольяков А.Ф.[1,2], Белоконь Ю.Н.[1], Малеев В.И.[1]

*1 – Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН), Москва, Россия*

*2 – Российский экономический университет имени Г.В. Плеханова (РЭУ), Москва, Россия*

*larionov@ineos.ac.ru*

Хиральные органокатализаторы хорошо зарекомендовали себя в качестве зеленых, легко доступных и дешевых каталитических систем для различных асимметрических трансформаций. Но одна из главных проблем в их случае – это требование больших (до 50 моль.%) загрузок катализатора для достижения высокой асимметрической индукции. Недавно, в качестве альтернативы классическим органокатализаторам был предложен новый класс соединений – стереохимически инертные комплексы переходных металлов [1]. Данные метал-темплатные комплексы показали высокую каталитическую активность и энантиоконтроль даже при загрузке 0.001 моль% (ppm) [1].

Мы, являясь одними из основоположников данного направления, разработали новый класс соединений – октаэдрические комплексы кобальта(III) Λ(*R,R*) и Δ(*S,S*) на основе коммерчески доступного (1*R*,2*R*)- или (1*S*,2*S*)-циклогексан-1,2-диамина и различных салициловых альдегидов (Рисунок) [2]. В представленных комплексах аминогруппы становятся эффективными донорами водородных связей (или кислотами Бренстеда) за счет координации с ионом металла. Полученные хиральные комплексы эффективно катализировали различные асимметрические реакции с энантиоселективностью до 96% *ee* [3-5].

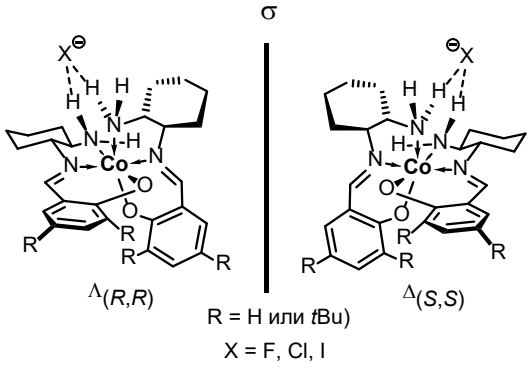



*Рис. Структуры октаэдрических комплексов Co(III)*

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ, проект № 20-13-00155.

**Литература:**

[1] Cruchter T., Larionov V.A. // Coord. Chem. Rev. 2018. V. 376. P. 95–113.

[2] Belokon Y.N., Maleev V.I., North M., Larionov V.A., Savel'yeva T.F., Nijland A., Nelyubina Y.V. // ACS Catal. 2013. V. 3. № 9. P. 1951–1955.

[3] Maleev V.I., North M., Larionov V.A., Fedyanin I.V., Savel'yeva T.F., Moscalenko M.A., Smol'yakov A.F., Belokon Y.N. // Adv. Synth. Catal. 2014. V. 356. № 8. P. 1803–1810.

[4] Larionov V.A., Markelova E.P., Smol'yakov A.F., Savel'yeva T.F., Maleev V.I., Belokon Y.N. // RSC Adv. 2015. V. 5. № 89. P. 72764–72771.

## УД-I-22

# Реакции кросс-сочетания с арилхлоридами: новые данные о механизме и перспективы практического применения

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

Синтетически важные катализируемые палладием реакции кросс-сочетания арилгалогенидов с различными нуклеофилами являются одной из наиболее «горячих» областей катализа. При этом, несмотря на заметные успехи в понимании многих ключевых процессов функционирования их каталитических систем, проблема эффективного вовлечения наиболее доступных, но при этом наименее реакционноспособных арилхлоридов на сегодняшний день не имеет общего решения. Предполагается, что специфика фундаментальных аспектов реакций кросс-сочетания с арилхлоридами, существование которой очевидно следует из различного поведения реакционных систем при использовании арилхлоридов и более реакционноспособных арилбромидов и арилиодидов, связана в первую очередь именно с их низкой реакционной способностью. Как следствие, основным путем активации арилхлоридов является «случайный» поиск каталитических систем с добавками сильных органических лигандов (в основном фосфиновых, аминовых, карбеновых) и жесткие условиях проведения реакций. При этом очевидно, что рациональным путем повышения активности в реакциях кросс-сочетания с арилхлоридами является исследование механизма основного каталитического цикла и сопряженных с ним процессов формирования и дезактивации катализатора, значительное влияние которых было неоднократно показано ранее и для более активных субстратов [1].

Нами были проведены исследования кинетических закономерностей реакций Мицороки-Хека и Сузуки-Мияуры с арилхлоридами с использованием т.н. «безлигандных» каталитических систем, т.е. систем, не содержащих в своем составе специально добавляемых органических лигандов. При этом основным исследуемым параметром являлась не каталитическая активность, традиционно оцениваемая в кинетических исследованиях, а дифференциальная селективность реакции. Величина дифференциальной селективности в отличие от активности не зависит от концентрации активного катализатора, а определяется только его природой, что позволяет использовать ее для получения корректных данных в условиях нестационарности концентраций различных форм катализатора, многократно продемонстрированной в условиях реакций кросс-сочетания [1].

Результаты исследования закономерностей величины дифференциальной селективности в условиях конкуренции пары арилхлоридов (т.н. «искусственная многомаршрутность») от природы и концентрации алкена в реакции Мицороки-Хека и арилборной кислоты в реакции Сузуки-Мияуры, а также проверки адекватности наблюдаемых зависимостей различным вариантам сопряжения обратимых и необратимых стадий каталитического цикла однозначно указывали на значительную степень обратимости стадии окислительного присоединения арилхлоридов к палладию вплоть до квазиравновесного режима ее протекания в условиях

использования наименее реакционноспособного неактивированного хлорбензола. Полученные данные, согласовываясь с результатами недавних исследований [2], позволяют опровергнуть распространенную в литературе гипотезу о скорость-определяющем характере активации арилхлоридов (окислительное присоединение к комплексам Pd(0)) как основном факторе низкой активности арилхлоридов в реакциях кросс-сочетания. При этом для реакции Мицороки-Хека с помощью анализа интегральных кинетических зависимостей расходования двух конкурирующих алкенов показано, что стадия с их участием также протекает быстро. В реакции Сузуки-Мияуры вывод о быстром характере стадии активации арилборной кислоты был сделан на основании совместного анализа гамметовских зависимостей, полученных при конкуренции пары арилборных кислот и в «неконкурентных» условиях. Эти данные позволяют утверждать, что активация обоих сочетающихся реагентов (арилхлорид и нуклеофил) в каталитических циклах реакций Мицороки-Хека и Сузуки-Мияуры протекает быстро, а скорость-определяющий характер носят мономолекулярные стадии внутри каталитических циклов и/или процессы формирования/дезактивации катализатора за их пределами. С учетом данных, полученных ранее для реакции Мицороки-Хека с арилбромидами [3], вероятным процессом, резко снижающим скорость основной каталитической реакции, является агрегация Pd(0), увеличение интенсивности которой связано с увеличением вклада в кинетику в реакциях с арилхлоридами обратного окислительному присоединению восстановительного элиминирования Pd(0) и/или низкой стабильностью комплексов Pd(II) в растворе. Если, действительно, скорость реакций кросс-сочетания с арилхлоридами определяется указанными факторами, повышение каталитической активности требует условий, способствующих стабилизации палладия в растворе. Косвенным подтверждением этому является положительный эффект добавок галогенидных солей тетраалкиламмония, способных стабилизировать молекулярные комплексы и наночастицы палладия в растворе. При этом имеющиеся в литературе экспериментальные и расчетные данные об образовании анионных комплексов Pd с компонентами реакционных смесей могут быть использованы для рационального поиска «безлигандных» каталитических систем, способствующих формированию таких комплексов, которые, вероятно, являются более устойчивыми к агломерации. Таким образом, получение надежных данных о типе активных Pd комплексов и влиянии на их превращения сопряженных с основными каталитическими циклами процессов с участием катализатора является необходимым условием разработки эффективных каталитических систем реакций кросс-сочетания с малореакционноспособными арилхлоридами.

**Благодарности:** Работа выполнена при поддержке РНФ, проекты 19-13-00051 (реакция Сузуки-Мияуры) и 19-73-10004 (реакция Мицороки-Хека).

**Литература:**

[1] Biffis A., Centomo P., Del Zotto A., Zecca M. // Chem. Rev. 2018. V. 118. P. 2249–2295.
[2] Galushko A.S., Prima D.O., Burykina J.V, Ananikov V.P. // Inorg. Chem. Front. 2021. V. 8. P. 620-635.
[3] Schmidt A.F., Al-Halaiqa A., Smirnov V.V. // Kinet. Catal. 2007. V. 48. P. 716-727.

## УД-I-23
## Комплексы M/NHC (M = Pd, Ni) в катализе реакций CH-арилирования и гидрогетероарилирования

Чернышев В.М.[1], Солиев С.Б.[1], Шепеленко К.Е.[1], Хазипов О.В.[1], Пасюков Д.В.[1], Чесноков В.В.[1], Анаников В.П.[2]

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

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

*chern13@yandex.ru*

Реакции CH-функционализации, катализируемые соединениями переходных металлов, получают все большее распространение в современном органическом синтезе в качестве инструментов формирования связи углерод-углерод. Эффективными катализаторами этих реакций являются комплексы палладия и никеля с N-гетероциклическими карбенами (Pd/NHC и Ni/NHC). В докладе обсуждается применение новых каталитических систем на основе комплексов Pd/NHC и Ni/NHC в реакциях CH-арилирования кетонов и гетероароматических соединений, гидрогетероарилирования алкенов и алкинов (Схема 1).

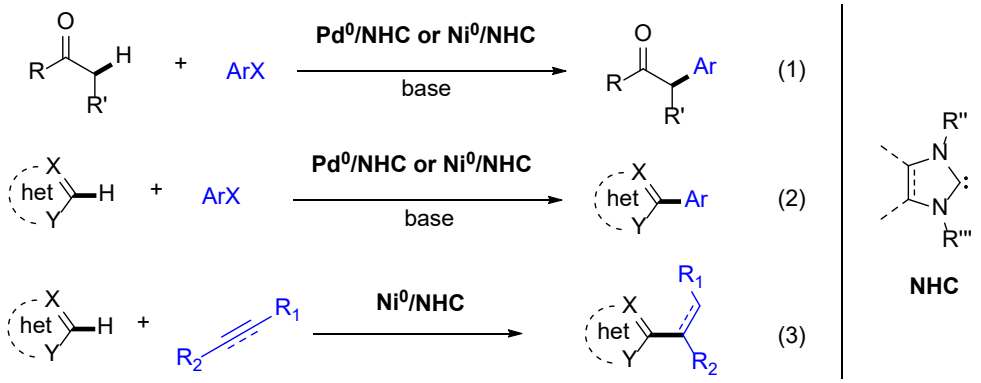



*Схема 1. Реакции CH-арилирования кетонов (1) и гетероароматических соединений (2), гидрогетероарилирования алкенов и алкинов (3)*

Анализируется влияние структуры комплекса M/NHC на активность, стабильность и селективность каталитических систем в различных реакциях CH-функционализации (1-3). Обсуждаются основные пути активации/деактивации каталитических систем [1, 2] и влияние динамической природы связи металл-NHC на механизм катализа [3, 4]. Анализируются важнейшие сходства и различия в каталитическом поведении комплексов Pd и Ni, в том числе ключевое отличие во влиянии процессов распада связи металл-NHC на активность систем Pd/NHC и Ni/NHC в реакциях CH-арилирования [3]: если распад связи Ni-NHC приводит к деактивации каталитической системы, то распад связи Pd-NHC может приводить к инициации так называемого «NHC-несвязанного» катализа продуктами распада комплексов Pd/NHC (Схема 2).

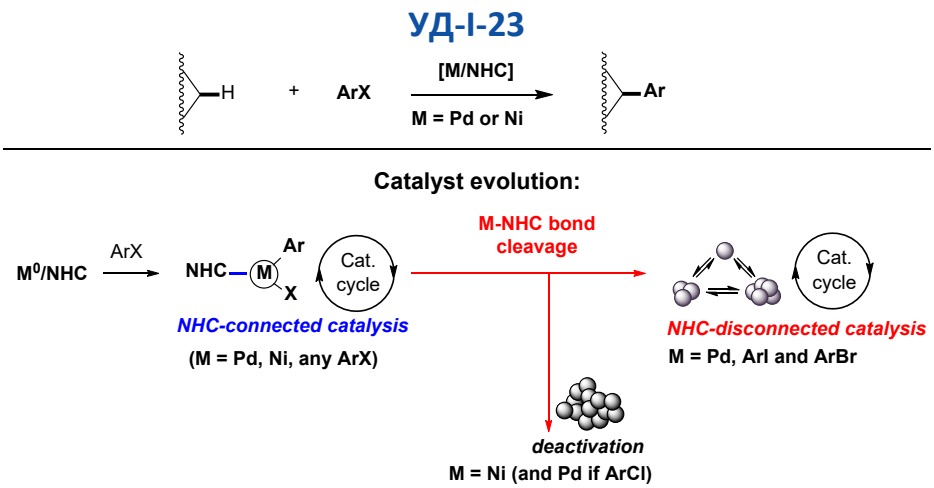



*Схема 2. Реакции CH-арилирования кетонов (1) и гетероароматических соединений (2), гидрогетероарилирования алкенов и алкинов (3)*

Также в докладе рассматриваются новые решения проблемы формирования каталитически активных комплексов M(0)/NHC без использования нестабильных NHC-лигандов и соединений Pd(0) и Ni(0), или пирофорных металлорганических восстановителей. Обсуждаются новые методы генерации каталитически-активных систем Pd(0)/NHC и Ni(0)/NHC *in situ* из доступных и стабильных азолиевых солей-NHC-пролигандов и соединений Pd(II) и Ni(II) с использованием безопасных восстановителей - алкоголятов щелочных металлов или формиата натрия, и особенности применения этих систем в катализе реакций CH-арилирования и гидрогетероарилирования различных субстратов [3, 4].

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект РНФ № 19-73-20085.

**Литература:**

[1] Chernyshev V.M., Denisova E.A., Eremin D.B., Ananikov V.P. // Chem. Sci. 2020. V.11. P. 6957-6977.
[2] Chernyshev V.M., Khazipov O.V., Eremin D.B., Denisova E.A., Ananikov V.P. // Coord. Chem. Rev. 2021. DOI: 10.1016/j.ccr.2021.213860.
[3] Shepelenko K.E., Soliev, S.B., Galushko A.S., Chernyshev V.M., Ananikov V.P. // Inorg. Chem. Front. 2021, DOI: 10.1039/d0qi01411g.
[4] Khazipov O.V., Shepelenko K.E., Pasyukov D.V., Chesnokov V.V., Soliev S.B., Chernyshev V.M., Ananikov V.P. Ni/NHC catalysis in C-H functionalization using air-tolerant nickelocene and sodium formate for *in situ* catalyst generation // Org. Chem. Front. 2021

## УД-I-24
## Новые стратегии дизайна Pd/NHC катализаторов для реакций кросс-сочетания

Астахов А.В., Черненко А.Ю., Солиев С.Б., Пасюков Д.В., Чернышев В.М.
*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М. И. Платова, ул. Просвещения, 132, Новочеркасск, 346428 Российская Федерация*
*astakhow@mail.ru*

Реакции кросс-сочетания, катализируемые комплексами переходных металлов, широко применяются как в лабораторном, так и промышленном органическом синтезе. Однако важной проблемой металл-катализируемых реакций является быстрая деактивация металлокомплексных катализаторов. Перспективными катализаторами для реакций кросс-сочетания являются комплексы палладия с N-гетероциклическими карбенами (NHC), которые отличаются высокой стабильностью, низкой токсичностью лигандов и широкими возможностями для варьирования лигандного окружения. Однако, несмотря на высокую прочность связи Pd-NHC, при катализе многих реакций кросс-сочетания комплексы M/NHC довольно быстро теряют каталитическую активность, либо сопровождаются динамическими превращениями с образованием наночастиц палладия, которые существенно влияют на эффективность, селективность и механизм катализа [1-5].

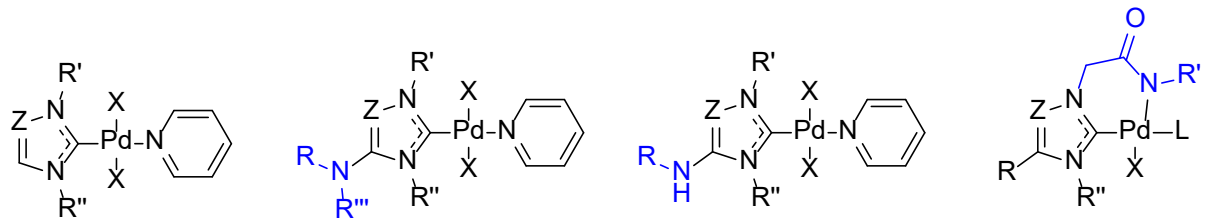



*Рис. 1. Структуры Pd/NHC комплексов до и после модификации структуры NHC-лигандов.*

В данном докладе будут рассмотрены новые подходы к модификации структуры NHC-лигандов, основанные на введении специальных ионизирующихся и хелатирующих групп, влияющих на электронное состояние и пространственное окружение металла. Будут опробованы новые подходы, основанные на введении в реакционные смеси специфических солигандов и реагентов, влияющих на активацию и стабилизацию, либо регенерацию Pd/NHC комплексов. Будут рассмотрены основные пути деградации Pd/NHC комплексов в условиях реакций кросс-сочетания.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 19-73-10100).

**Литература:**

[1] Chernyshev V. M., Khazipov O. V., Shevchenko M. A., Chernenko A. Y., Astakhov A. V., Eremin D. B., Pasyukov D. V., Kashin A. S., Ananikov V. P. // Chemical Science. 2018. V. 9. P. 5564-5577. doi: 10.1039/C8SC01353E.

[2] Astakhov A. V., Khazipov O. V., Chernenko A. Y., Pasyukov D. V., Kashin A. S., Gordeev E. G., Khrustalev V. N., Chernyshev V. M., Ananikov V. P. // Organometallics. 2017. V. 36. P. 1981-1992. doi: 10.1021/acs.organomet.7b00184.

[3] Khazipov O. V., Shevchenko M. A., Chernenko A. Y., Astakhov A. V., Pasyukov D. V., Eremin D. B., Zubavichus Y. V., Khrustalev V. N., Chernyshev V. M., Ananikov V. P. // Organometallics. 2018. V. 37. P. 1483-1492. doi: 10.1021/acs.organomet.8b00124.

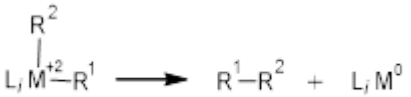
[4] Astakhov A. V., Soliev S. B., Gordeev E. G., Chernyshev V. M., Ananikov V. P. // Dalton Transactions. 2019. V. 48. P. 17052-17062. doi: 10.1039/C9DT03266E.

[5] Khazipov O. V., Shevchenko M. A., Pasyukov D. V., Chernenko A. Y., Astakhov A. V., Tafeenko V. A., Chernyshev V. M., Ananikov V. P. // Catalysis Science & Technology. 2020. V. 10. P. 1228-1247. doi: 10.1039/C9CY02041A

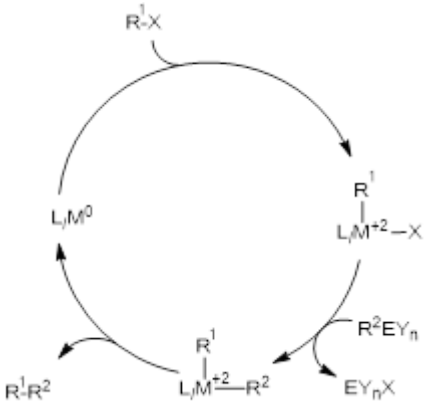
# УД-I-25
# Катализ иодидами $Pt^{II}$ кросс-электрофильного С-С сочетания

Краснякова Т.В., Никитенко Д.В., Митченко С.А.
*Институт физико-органической химии и углехимии, Донецк, Украина*
*ktv_@list.ru*

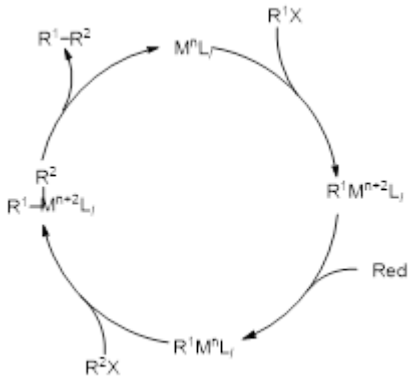
Растущие потребности современного общества в новых сложных веществах – биологически активных соединениях, фармацевтических препаратах, пестицидах, материалах для микроэлектроники и т.д. – требуют разработки новых подходов к конструированию сложных органических молекул из простых реагентов. Отвечающим этим потребностям приемом стали катализируемые комплексами переходных металлов реакции С-С сочетания [1-5]. Ключевыми интермедиатами реакций С-С сочетания обычно являются металлоорганические производные, содержащие в координационной сфере металла два органильных лиганда, расположенных в цис-положении друг к другу $R^1$-$M^{+2}$-$R^2$. Распад таких частиц путем восстановительного элиминирования приводит к продуктам С-С сочетания.



Обычно реакции С-С сочетания включают последовательность стадий окислительного присоединения органического электрофила $R^1X$ (X = Cl, Br, I, OTf) к комплексу переходного металла с образованием металлоорганического интермедиата $R^1$-$M^{+2}$, последующее переметаллирование которого элементоорганическим нуклеофилом $R^2EY_n$ (E = Zn, B, Mg, Sn и т.п.) дает *бис*-органильное производное $R^1$-$M^{+2}$-$R^2$, восстановительное элиминирование из которого приводит к продукту $R^1$-$R^2$.



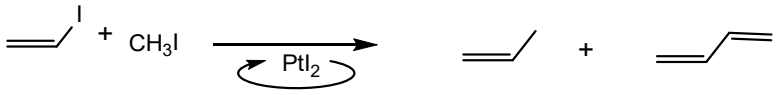
Использование нуклеофильных реагентов сопряжено с рядом проблем: многие из них имеют ограниченную коммерческую доступность, токсичны или чувствительны к кислороду воздуха и следам атмосферной влаги, что требует особого обращения с ними и ограничивает их применимость. Кроме того, реакции переметаллирования зачастую протекают крайне медленно. Все это стимулировало развитие концептуально иного подхода – кросс-сочетания двух электрофильных реагентов. Стадийный механизм реакций кросс-электрофильного сочетания включает стадию восстановления, например, промежуточного продукта первого окислительного присоединения электрофильного реагента.



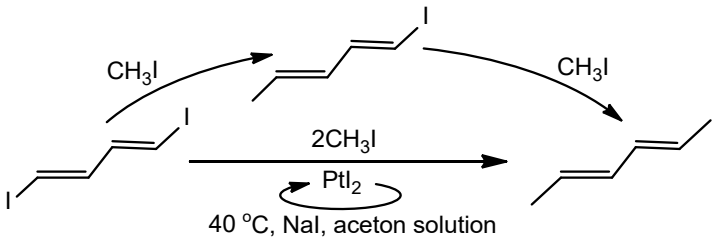
Известно [6], что ацидокомплексы $Pt^{II}$ легко вступают в реакции окислительного присоединения иодорганических соединений RI с образованием $RPt^{IV}$, способные равновесно восстанавливаться иодид-ионами до соответствующих производных $RPt^{II}$. Это равновесие

обычно сдвинуто влево, но в ацетоновом растворе NaI его можно сместить [7] путем связывания выделяющегося иода в малорастворимый полимерный комплекс – трис($\mu_2$-ацетон-к$^2$O:O)-полииодид натрия, $[Na(C_3H_6O)_3]_n(I_2)_n$ [8].

Использование такого сольвентоспецифичного восстановления $Pt^{IV}$ до $Pt^{II}$ позволяет легко генерировать in situ *бис*-органильные комплексы R-$Pt^{IV}$-R путем последовательного алкилирования платины(II) иодалкильными производными RI [11]. Для реализации кросс-электрофильного сочетания целесообразно использовать винилиодиды или смесь винил- и алкилиодидов как электрофильных реагентов: процессы C($sp^2$)-C($sp^2$) или C($sp^2$)-C($sp^3$) сочетания протекают легче, чем C($sp^3$)-C($sp^3$) [9,10]. Нам удалось осуществить катализируемые иодидными комплексами $Pt^{II}$ реакции электрофильного сочетания винилиодида или (*E,E*)-1,4-дииодбутадиена-1,3 с метилиодидом. В реакции с $C_2H_3I$ образуются продукты как гомо-, так и кросс-сочетания – соответственно бутадиен и пропилен:




Сочетание $C_4H_2I_2$ и $CH_3I$ протекает селективно с образованием преимущественно продуктов C($sp^2$)-C($sp^3$) сочетания – иодпентадиена и гексадиена:




В докладе будут представлены результаты изучения кинетики указанных реакций и рассмотрены их вероятные механизмы.

**Литература:**

[1] Metal Catalyzed Cross-Coupling Reactions and More, Eds.: A. de Meijere, S. Bräse, M. Oestreich. Wiley-VCH, Weinheim (Germany), 2014, 1576 p.
[2] Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis, Ed. E. Negishi. New York: Wiley-Interscience, 2002, 3314 p.
[3] Beletskaya I.P., Cherpakov A.V. // Comprehensive Coordination Chemistry II, Elsevier Pergamon. 2004. V.9. P. 305-368.
[4] Афанасьев В.В., Беспалова Н.Б., Белецкая И.П. // Российский химический журнал. 2006. Т.50. С. 81-93.
[5] Zapf A., Beller M. // Topics in Catalysis. 2002. V.19. P. 101-108.
[6] Замащиков В.В., Литвиненко С.Л., Митченко С.А., Прядко О.Н. // Металлооганическая химия. 1992. Т. 5. № 6. С. 1272.
[7] Хазипов О.В., Мерзликина М.А., Никитенко Д.В., Хомутова Е.В., Краснякова Т.В., Митченко С.А. // Журнал общей химии. 2017. Т.87. Вып. 1. Р. 134-137.
[8] Howie R.A., Wardell J.L. // Acta Cryst. 2003. C59. m184-m186.
[9] Ananikov V.P., Musaev D.G., Morokuma K. // Organometallics. 2005. V.24. P. 715-723.
[10] Ariafard A., Ejehi Z., Sadrara H., Mehrabi T., Etaati S., Moradzadeh A., Moshtaghi M., Nosrati H., Brookes N.J., Yates B.F. // Organometallics. 2011. V.30. P. 422-432.
[11] Khazipov O.V., Krasnyakova T.V., Nikitenko D.V., Merzlikina M.A., Khomutova E.V., Mitchenko S.A. // Journal of Organometallic Chemistry. 2018. V.867. P. 333-341.

## УД-I-26

# Влияние кислотности и морфологии микро-мезопористых материалов на каталитическую активность в кислотно-катализируемых процессах

Наранов Е.Р., Садовников А.А., Арапова О.В., Максимов А.Л.
*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия*
*naranov@ips.ac.ru*

Катализаторы вторичных процессов представляют собой, как правило, активную фазу, нанесенную на пористый носитель, обладающий кислотными свойствами. В качестве такого компонента используют, как правило, гамма-оксид алюминия с добавками микропористых цеолитов [1]. Известно, что использование цеолитов может приводить к диффузионным ограничениям из-за небольшого диаметр пор. Альтернативой цеолитам могут служить мезопористые материалы, характеризующиеся высокой удельной поверхностью, узким распределением пор по размерам, а также возможностью управления структурными характеристиками на стадии синтеза [2]. Основные их недостатки – низкая кислотность и меньшая стабильность по сравнению с цеолитами. Одним из перспективных путей решения данных недостатков может быть использование микро-мезопористых материалов как кислотных компонентов [3]. Данные материалы представляют собой пористые композиции, обладающие двухуровневой системой пор – микропористой и мезопористой. Диффузия молекул к активным центрам катализатора на основе таких носителей протекает легче, чем для цеолитов, а кристаллическая природа материалов придает им большую стабильность и кислотность по сравнению с мезопористыми материалами [4,5].

В настоящей работе был синтезированы микро-мезопористые материалы со структурным типом MFI с различной морфологией (наноразмерные кристаллиты, цеолиты с ламеллярной структурой и др.) (рис. 1).

*Рис. 1. Микрофотографии РЭМ микро-мезопористых материалов с различной морфологией*

Полученные материалы обладали различным спектром кислотности, что позволило провести сравнительный анализ влияния физико-химических характеристик на их активность в кислотно-катализируемых процессах. Так, было установлено, что в алкилировании ароматических УВ высшими α-олефинами, высокое содержание «слабых» Бренстедовских кислотных центров приводит к образованию продуктов вторичного алкилирования. С помощью высокотемпературной in-situ ИК-спектроскопии диффузного отражения был установлен ступенчаты механизм алкилирования толуола деценом-1.

Микро-мезопористые материалы были использованы в синтезе рутениевых катализаторов гидрооблагораживания кислородсодержащих соединений бионефти. Было показано, что кислотность пористых носителей напрямую влияет на распределение продуктов

гидродеоксигенации. Так, использование катализатора с высоким содержанием сильных кислотных центров преимущественно приводит к получению насыщенных углеводородов, в то время как применение катализаторов с низкой кислотностью – к получению спиртов. Также была изучена природа рутениевых наночастиц в пористых носителях в процессе гидрирования гваякола методом operando EXAFS спектроскопии. В результате проведенных исследований было установлено, что восстановление $RuO_2$ частиц зависит не только от распределения частиц по размерам, но и от свойств носителя. Так, морфология микро-мезопористых материалов напрямую влияет на температуру начала перехода Ru(IV) → Ru(0). Показано, что процесс гидрирования гваякола происходит в условиях неполного восстановления оксида рутения. Методом высокотемпературной in-situ ИК-спектроскопии диффузного отражения был установлен механизм превращения гваякола в циклогексан.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 20-79-00313.

**Литература:**

[1] J. Čejka, S. Mintova, Catal. Rev. 49 (2007) 457–509.
[2] A. Corma, Chem. Rev. 97 (1997) 2373–2419.
[3] E.R. Naranov, A.A. Sadovnikov, A.L. Maximov, E.A. Karakhanov, Microporous Mesoporous Mater. 263 (2018) 150–157.
[4] I.I. Ivanova, E.E. Knyazeva, Chem. Soc. Rev. 42 (2013) 3671–3688.
[5] E.R. Naranov, A.A. Sadovnikov, I.M. Vatsouro, A.L. Maximov, Inorg. Chem. Front. 7 (2020) 1400–1410.

## УД-I-27
# Окислительные и восстановительные свойства палладиевых катализаторов на основе аэрогельных носителей

Ильина Е.В.[1], Бедило А.Ф.[1], Глыздова Д.В.[2], Шляпин Д.А.[2], Кенжин Р.М.[1], Ведягин АА.[1]
*1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*
*2 – Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Омск, Россия*
*evi@catalysis.ru*

Катализаторы на основе палладия из-за его высокой каталитической активности широко используются в различных окислительных и восстановительных реакциях. При этом эффективность таких катализаторов определяется, прежде всего, дисперсностью и электронным состоянием палладия, которые зависят от силы его взаимодействия с носителем и кислотно-основных свойств последнего. Алюминат кальция состава $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$, известный как майенит, обладает уникальной кристаллической решёткой с подвижными анионами и представляет интерес в качестве носителя для катализаторов окисления. В свою очередь, оксид магния является привлекательным носителем для палладия, применяемого в восстановительных реакциях, в частности, для селективного восстановления ацетилена. Ранее нами была показана возможность применения аэрогельной технологии для приготовления Ca-Al-O и MgO систем, а также синтеза различных катализаторов на основе аэрогельных оксидов [1, 2].

В настоящей работе синтезирована серия катализаторов Pd/MgO и Pd/Ca-Al-O с одинаковым содержанием палладия (1 мас.%), но отличающихся методом приготовления. Первый метод синтеза заключался в добавлении по каплям кислого раствора $Pd(NO_3)_2$ в метаноле в свежеполученный однородный гель гидроксида магния (гидроксида кальция-алюминия). Полученный гель высушивали в автоклаве, что позволило удалить растворители в условиях сверхкритического давления и температуры без разрушения пористой структуры оксидной матрицы. Второй подход основан на модифицированном золь-гель методе синтеза. К полученному коллоиду гидроксида магния (гидроксида кальция-алюминия) добавляли нитрат палладия, перемешивали, высушивали в течение двух часов при комнатной температуре. В третьем случае был использован традиционный метод пропитки носителя по влагоёмкости, в качестве которого были использованы аэрогельные оксиды -оксид магния, либо алюмокальциевые составы. Температура прокаливания на воздухе для всех синтезированных образцов составляла 500°C. Перед тестированием в реакциях гидрирования, образцы восстанавливали в токе водорода при 500°C.

Полученные в ходе работы носители и катализаторы были исследованы физико-химическими методами (БЭТ, ЭСДО, ПЭМ, РФА). Удельная поверхность образцов Pd/MgO прокалённых при 500°C, составила 150-190 $м^2/г$. Методом ПЭМ были обнаружены частицы PdO со средним размером от 2.0 до 4.3 нм. Удельная поверхность алюмокальциевых образцов, прокалённых при 500°C, зависела от соотношения Ca/Al и количества воды, использованной на стадии гидролиза, и составляла 80-330 $м^2/г$. Методом ПЭМ было показано, что такие алюмокальциевые образцы состоят из пластинок 10-20 нм.

## УД-I-27

Исследование восстановительных свойств Pd/MgO проводили в реакции гидрирования ацетилена. Каталитические испытания проводили в проточном режиме, в потоке газовой смеси, содержащей 4 об.% $C_2H_2$ в водороде, в интервале температур от 20 до 90°C. Наиболее высокие показатели активности и селективности были получены на образце, синтезированном по аэрогельной технологии (рис. 1).

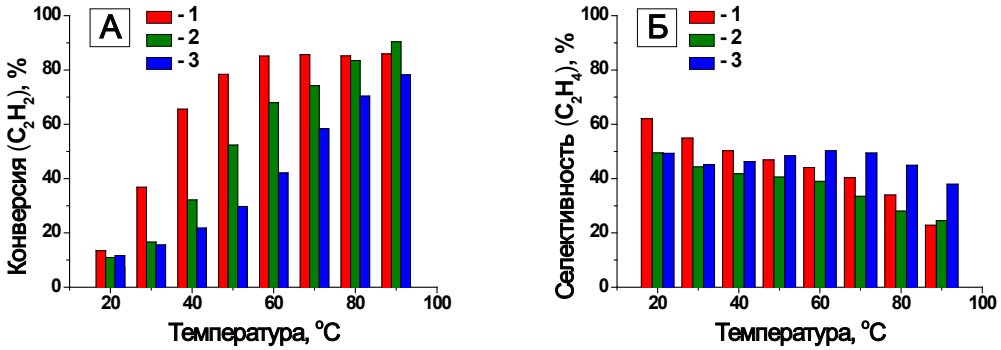



*Рис. 1. Каталитические свойства 1% Pd/MgO: 1 – аэрогель, 2 – золь-гель, 3 – пропитка.*

Окислительные свойства синтезированных катализаторов были исследованы в реакции окисления CO в режиме форсированного термического старения: каждый образец катализатора подвергался 7 циклам нагрева-охлаждения (1,2 до 320°C; 3,4 до 600°C; 5-7 до 800°C) [3]. В качестве меры каталитической активности использовали температуру 50% конверсии CO (T50). Результаты тестирования представлены в форме диаграмм на рис. 2. Образец Pd/Ca-Al-O, полученный методом пропитки, проявляет более высокую активность по сравнению с аэрогельным, что, скорее всего, связано с более высоким содержанием палладия на поверхности. Для всех образцов Pd/MgO наблюдается уменьшение T50 после 4-го цикла, что свидетельствует о реактивации катализаторов. Аэрогельный образец Pd/MgO оказался наиболее активным в данных реакционных условиях.

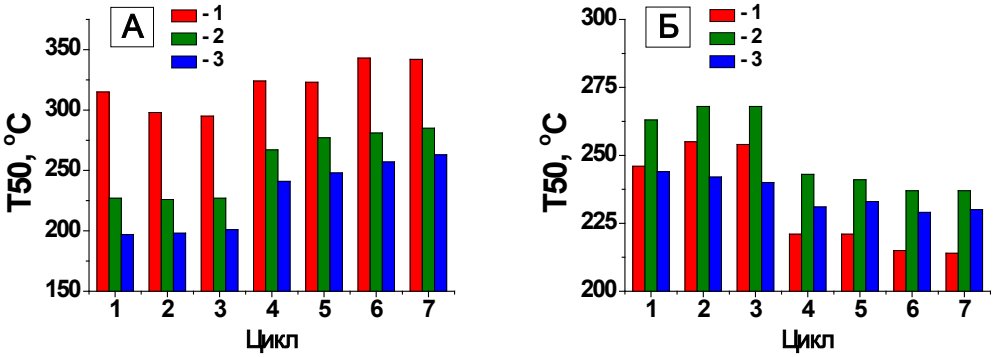



*Рис. 2. Температура 50% конверсии CO для 1% Pd/Ca-Al-O(А) и 1% Pd/MgO(Б): 1 – аэрогель, 2 – золь-гель, 3 – пропитка.*

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 19-03-00834.

**Литература:**

[1] Ilyina E.V. et al. // Journal of Sol-Gel Science and Technology. 2013. V. 68. N 3. P. 423-428.
[2] Vedyagin A.A. et al. // Journal of Sol-Gel Science and Technology. 2021. V.97. P. 117-125.
[3] Vedyagin A.A. et al. // Catalysis Today. 2017. V.293–294. P.73-81

## УД-I-28

# Влияние условий активации на свойства промотированных церием и калием железооксидных катализаторов в процессе дегидрирования метилбутенов

Бочков М.А., Шинкарев А.А.(мл), Харлампиди Х.Э.
*Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия*
*m.a.bochkov@gmail.com*

В настоящее время при получении изопрена путем каталитического дегидрирования изоамиленов используются преимущественно железооксидные каталитические системы. Важными факторами, имеющими значительное влияние на активность и селективность железо-оксидных систем, являются способ получения катализатора и условия его активации. В ряде работ [1,2,3] показано, что на каталитических свойствах промотированных калием и церием катализаторов существенно сказываются структурные и текстурные свойства прекурсоров, а также способы промотирования и термической активации. Промотирование церий-железооксидных катализаторов щелочными металлами и последующая термическая активация ведут к образованию моно и полиферритов. В целом, промотированные железо-оксидные системы характеризуются уникальными свойствами вплоть до саморазвития и саморегуляции [4].

В нашей работе изучено влияние фазового состава и структуры промотированных церием и калием оксидов железа на их каталитические свойства в процессе дегидрирования метилбутенов.

Для оценки условий термоактивации, промотированных калием оксидов железа, в качестве прекурсора методом химического осаждения был получен ультрадисперсный оксигидроксид железа в фазе ферригидрита, который подвергался термообработке в различных средах ($N_2$, $H_2$, in-situ каталитический процесс, воздух).

Сравнительные каталитические эксперименты проводились в изотермическом реакторе вытеснения с неподвижным слоем катализатора при 600$^{o}$C. Анализ продуктов реакции осуществлялся на газовом хроматографе. Фазовая и структурная диагностика катализаторов проводилась методом порошковой дифракции.

Результаты фазового анализа показывают, что воздушно-сухой оксигидроксид железа состоит из смеси оксигидроксидов с примесью α-$Fe_2O_3$, из которых основным является γ-FeOOH. Термическая активация на воздухе и в среде азота приводит к образованию фазы α-$Fe_2O_3$. Термическая активация в среде водорода восстанавливает оксигидроксиды до $Fe_3O_4$ и примеси металлического железа (3%).

Наиболее высокие показатели по активности и селективности показывают образцы гидроксида железа, которые перед каталитическими исследованиями подвергаются термической активации при 600 °C в среде чистого азота и в среде воздуха. Поэтому для оксидов железа, промотированных церием и калием, термоактивацию проводили на воздухе при 600 $^{o}$C и 800 $^{o}$C.

По данным метода рентгеновской дифракции оксид железа, промотированный церием и калием после термической активации при 650°С на воздухе, состоит из α-$Fe_2O_3$ (50%), $CeO_2$ (15%) и моно ферритов калия (20%). Термическая активация при 800°С приводит к образованию преобладающей фазы полиферрита калия (50%) и фаз α-$Fe_2O_3$ (4%), $CeO_2$ (14%) и моно ферритов калия (31%).

Показано, что промотированные церием и калием оксиды железа после термоактивации при 650°С показывают активность на уровне 40%, а селективность на уровне 72% Термическая активация при 800°С повышает активность до 44% а селективность до 77%.

В процессе дегидрирования изоамиленов на железооксидном катализаторе в присутствии водяного пара устанавливается определенное значение окислительно-восстановительного потенциала системы, которое обусловлено атмосферой углеводородов, водяного пара и выделяющегося в реакциях водорода (процессы дегидрирования, регенерации катализатора, крекинга углеводородов), при этом реальный фазовый состав катализатора формируется при выходе реактора на стационарный режим работы [4]. В синтезированных нами каталитических системах действующим компонентом является полиферрит калия, который согласно [5, 6] должен находиться в равновесии с магнетитом и моноферритом калия при проведении реакции дегидрирования. По этой причине отдельно были исследованы отработанные катализаторы, которые выгружались при соблюдении следующих условий: выключение нагрева, прекращение подачи углеводородов и водяного пара с одновременной подачей в реактор инертного газа $N_2$.

Для отработанных промотированных калием и церием железо-оксидных систем основной фазой является $Fe_3O_4$ (62%) и в подчиненном содержании FeO (14%). Отметим, что в отработанном образце полиферрит калия не обнаружен, что может указывать на его фазовые превращения до магнетита и закиси железа в процессе реакции дегидрирования при частично восстановительных условиях среды.

**Благодарности:** Работа выполнена в рамках государственного задания № 075-00315-20-01

**Литература:**

[1] Ламберов А. А. Катализаторы дегидрирования метилбутенов на основе железооксидных пигментов с различными физико-химическими свойствами //Катализ в промышленности. – 2008. – №. 2. – С. 42-49

[2] Perez-Alonso J., Lopez Granados M., Ojeda M., Herranz T., Rojas S., Terreros P., Fierro J.L.G., Gracia M., Gancedo J.R. J. Phys. Chem. B, 2006, 47, 23870-23880

[3] Kano Y., Ohshima M., Kurokawa H., Miura H. Reac Kinet Mech Cat, 2013, 1, 29–41

[4] Аниканова Л. Г., Дворецкий Н. В. Стабилизация щелочных промоторов в структуре железооксидных катализаторов дегидрирования //Катализ в промышленности. – 2016. – Т. 16. – №. 1. – С. 29-36

[5] Дворецкий Н. В. и др. Фазовый состав промотированных железо-оксидных катализаторов в условиях реакции дегидрирования //Известия вузов. Химия и химическая технология. – 1990. – Т. 33. – №. 8. – С. 3-9

[6] Аниканова Л. Г., Дворецкий Н. В. Влияние добавок двухзарядных ионов на активность и химическую устойчивость каталитически активных ферритов калия //Катализ в промышленности. – 2020. – Т. 20. – №. 1. – С. 33-39.Петров А.В., Кузнецов И.И. // Катализ в промышленности. 2019. Т.16. С. 22-23.

## УД-I-29

# Приготовление и исследование двух- и трехкомпонентных оксидных систем на основе MgO для окислительных и восстановительных процессов

Карнаухов Т. М.[1,2], Веселов Г.Б.[1,2], Ведягин А.А.[1]
*1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*
*2 – Новосибирский национальный государственный исследовательский университет, Новосибирск, Россия*
*timofey941@yandex.ru*

Одной из наиболее важных составляющих большинства современных катализаторов является носитель. Хорошо подобранный носитель позволяет стабилизировать активный компонент в высокодисперсном состоянии, определяет механическую прочность катализатора и его способность к формованию. Помимо этого, носитель может повышать активность и селективность катализатора за счёт своих поверхностных функциональных групп, кислотно-основных свойств, модификации электронного состояния активного компонента, выполняя транспортные функции, и даже служить сокатализатором. Нередко носитель способен улучшать и химическую стабильность активного компонента [1].

Многообещающе выглядит использование в качестве носителя оксида магния, получаемого золь-гель методом. Этот метод позволяет получать MgO в высокодисперсном состоянии с развитой системой мезопор, а также вводить предшественник активного компонента непосредственно на стадии приготовления носителя, что неизбежно способствует равномерному распределению последнего в матрице оксида магния [2]. Благодаря тугоплавкости ($T_{пл}(MgO_{(масс.)})$ = 2802 °C), такой носитель не подвержен спеканию при нагреве до очень высоких температур, сохраняя свою исходную наноразмерную структуру. Кроме того, оксид магния склонен к сильным взаимодействиям с оксидами многих переходных металлов с образованием совместных фаз: твердых растворов и химических соединений. Эта особенность дает широкий спектр возможностей контролируемого изменения окислительно-восстановительных, каталитических и адсорбционных свойств активных компонентов на основе переходных металлов и их оксидов. Варьируя содержание оксида переходного металла в матрице MgO возможно добиться необходимых характеристик получаемого материала.

В рамках данной работы золь-гель метод был успешно использован для приготовления ряда двух- и трехкомпонентных оксидных систем на основе высокодисперсного оксида магния: $FeO_x$-MgO, $CoO_x$-MgO, NiO-MgO, CuO-MgO и NiO-$MoO_3$-MgO [3-6].

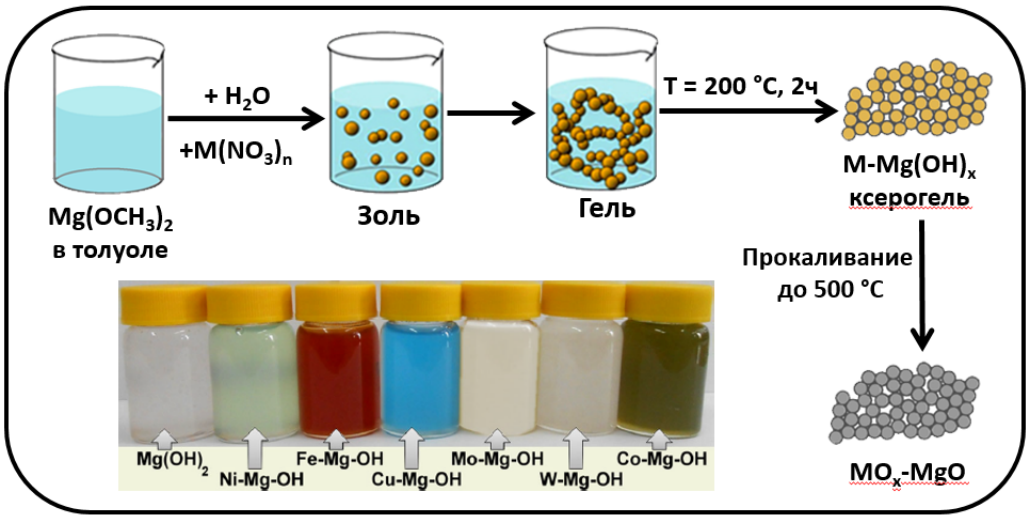



*Рис. 1. Метод приготовления двухкомпонентных оксидных систем на основе MgO*

Согласно данным метода низкотемпературной адсорбции азота, приготовленные материалы обладают развитыми текстурными характеристиками. Микроскопический анализ образцов свидетельствует, что все они составлены из разупорядоченных слоистых мезопористых агрегатов с равномерным распределением оксида переходного металла в матрице носителя – оксида магния.

Приготовленные оксидные материалы на основе MgO были также изучены с помощью многоциклового температурно-программируемого восстановления в токе водорода (ТПВ) с последующим реокислением. Окислительно-восстановительное поведение образцов в ходе первого и последующего циклов различно, однако во втором и последующем циклах ТПВ характер восстановления образцов в токе водорода был воспроизводимым. Это свидетельствует о формировании в ходе первого цикла устойчивых фазовых состояний всех компонентов приготовленных оксидных систем. Эти состояния были подробно изучены и описаны с помощью рентгенофазового анализа (РФА) *in situ* в ходе восстановления и последующего реокисления, а также с помощью электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО) и мессбауэровской спектроскопии. Было показано значительное влияние матрицы носителя – оксида магния на формирование активного компонента с воспроизводимым окислительно-восстановительным поведением.

Таким образом, в рамках данной работы предлагается ряд новых оксидных материалов на основе высокодисперсного носителя – оксида магния, охарактеризованы их текстурные, структурные и фазовые особенности. Детально изучено окислительно-восстановительное поведение приготовленных образцов, показана воспроизводимость данного поведния, изучены и описаны сопутствующие структурные и фазовые превращения. С помощью ряда физико-химических методов установлена взаимосвязь между характеристиками и свойствами приготовленных оксидных материалов.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390054-1). Физико-химические исследования были выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Национальный центр исследования катализаторов».

**Литература:**

[1] Lai N.-C. et al // Journal of Catalysis. 2018. V. 365. P. 411-419.
[2] Vedyagin A. A. et al // J Sol-Gel Sci Technol. 2017. V. 82. P. 611-619.
[3] Karnaukhov T. M. et al // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. V. 42. P. 30543-30549.
[4] Vedyagin A. A. et al // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. P. 20690-20699.
[5] Karnaukhov T. M. et al // J Sol-Gel Sci Technol. 2019. V. 92. P. 208-214.
[6] Veselov G. B. et al // Materials. 2020. V. 13. P. 4404.

## УД-I-30
## Ex situ/in situ исследование $Rh/CeO_2$ катализаторов низкотемпературного восстановления NO

Кибис Л.С.[1,2], Кротова А.И.[1,2], Свинцицкий Д.А.[1,2], Федорова Е.А.[1], Славинская Е.М.[1], Стонкус О.А.[1,2], Боронин А.И.[1,2]
*1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*
*2 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*
*kibis@catalysis.ru*

Несмотря на высокую стоимость, родий остается незаменимым компонентом катализаторов очистки выхлопных газов автомобилей, отвечающим за нейтрализацию оксидов азота. Одной из важных проблем в настоящий момент является необходимость улучшения низкотемпературной активности (T<150°C) существующих катализаторов нейтрализации [1]. Решение данной проблемы требует комплексного подхода на основе детальных фундаментальных исследований, направленных на изучение механизма действия катализаторов. В нашей работе было проведено исследование природы высокой активности катализаторов $Rh/CeO_2$ в реакции низкотемпературного восстановления NO монооксидом углерода методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и инфракрасной спектроскопии (ИКС).

Катализаторы $Rh/CeO_2$ были приготовлены путем соосаждения нитратов родия ($Rh(NO_3)_3$) и церия ($Ce(NO_3)_3$). Для варьирования размера и степени окисления активного компонента применялись восстановительная и окислительная обработки. Свежеприготовленные образцы и образцы после реакции восстановления NO были охарактеризованы комплексом структурных и спектральных методов (РФА, ПЭМ, EXAFS, РФЭС, ИКС). Чтобы проследить изменение зарядовых состояний элементов на поверхности, а также ее состава при взаимодействии с реакционными газами (CO, NO, NO + CO), метод РФЭС был применен в режиме *ex situ* без переноса образцов через атмосферу. Применение метода ИК-спектроскопии в режиме *in situ* позволило изучить формы интермедиатов, образующихся на поверхности катализаторов непосредственно в ходе реакции восстановления NO.

Исследование показало, что прокаливание образцов $Rh/CeO_2$ при температуре ниже 800°C приводит к образованию высокодисперсных ионов $Rh^{3+}$, локализующихся в приповерхностной области и в объеме $CeO_2$ ($Rh^{3+}$-$CeO_2$). Такие катализаторы показывают высокую активность в реакции NO + CO в области низких температур, демонстрируя 50% конверсию NO уже при температурах ниже 100°C. Исследование методом *ex situ* РФЭС показывает восстановление ионов $Rh^{3+}$ до состояния $Rh^{\delta+}$ при температуре, соответствующей началу реакции, с последующим постепенным реокислением до исходного состояния $Rh^{3+}$ при более высокой температуре, соответствующей 100% конверсии NO. Установлено, что предварительная восстановительная обработка $Rh^{3+}$-$CeO_2$ катализаторов не оказывает значительного влияния на каталитические характеристики. Данные РФЭС показывают, что взаимодействие предварительно восстановленных образцов с реакционной смесью NO+CO

приводит к эффективному реокислению родия уже при комнатной температуре, возвращая катализатор к исходному состоянию - $Rh^{3+}$-$CeO_2$.

По данным исследования методом i*n situ* ИКС, взаимодействие образцов $Rh^{3+}$-$CeO_2$ со смесью NO + CO приводит к восстановлению высокодисперсных форм $Rh^{3+}$ с образованием одиночных центров родия в состоянии $Rh^{+}$ при T~100-150°C, а также мелких кластеров $Rh_n^0$ при T>150°C. Данные ИКС показывают, что при низкой температуре восстановленные частицы родия обеспечивают стабилизацию адсорбированных форм CO и NO, в то время как при более высокой температуре наблюдаются адсорбированные изоцианатные формы (-NCO). В том же интервале температур в газовой фазе детектируются $CO_2$ и $N_2O$, что указывает на возможную роль изоцианатов в качестве интермедиатов реакции образования $N_2O$.

Таким образом, полученные комплексом физико-химических методов результаты позволяют сделать вывод о том, что для низкотемпературной активности катализаторов $Rh/CeO_2$ в реакции восстановления NO необходимы высокодисперсные частицы родия. Исходная степень окисления этих дисперсных частиц не оказывает значительного влияния на каталитические свойства системы вследствие эффективных окислительно-восстановительных переходов $Rh^{3+} \leftrightarrow Rh^{\delta+}$ непосредственно в ходе реакции. Восстановленные формы родия являются центрами для адсорбции CO и NO, а также способствуют формированию интермедиатов реакции – изоцианатов.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390053-4), а также при частичной поддержке РНФ (проект №21-13-00094).

**Литература:**

[1] M. Zammit, C. DiMaggio, C. Kim, C. Lambert, C. G.Muntean, G. C. Peden, J. Parks, K. Howden. Future automotive aftertreatment solutions: The 150°C Challenge Workshop Report. (National Technical Information Service, U.S. Department of Commerce, 5285 Port Royal Rd., Springfield, VA 22161.)

## УД-I-31
## Исследование рутениевых катализаторов $M_2Ru_xCe_{2-x}O_7$ (M – La, Nd, Sm) методом ИППЯ

Буруева Д.Б.[1,2], Федоров А.[3], К.Р. Мюллер[3], Коптюг И.В.[1,4]
*1 – Международный томографический центр СО РАН, Новосибирск, Россия*
*2 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*
*3 – Department of mechanical and process engineering, ETH Zürich, Цюрих, Швейцария*
*4 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*
*burueva@tomo.nsc.ru*

Метод индуцированной параводородом поляризации ядер (ИППЯ) основан на использовании синглетного спинового состояния параводорода для значительного усиления сигнала ЯМР посредством парного присоединения параводорода к несимметричному субстрату в реакции каталитического гидрирования. Получаемая таким образом поляризация может достигать 100% при условии парного присоединения параводорода и, как следствие, может приводить к значительному усилению сигнала ЯМР (теоретически вплоть до $10^4$-$10^5$ раз в магнитных полях стандартных спектрометров ЯМР и еще больше — в слабых магнитных полях [1]). Для наблюдения эффектов ИППЯ возможно использование как гомогенных, так и гетерогенных катализаторов гидрирования. Несмотря на то, что вклад парного присоединения водорода в случае гетерогенных катализаторов обычно не превышает 1-3%, ИППЯ посредством гетерогенного каталитического гидрирования обладает рядом преимуществ – методом гетерогенного ИППЯ возможно получение чистых растворов гиперполяризованных соединений для биомедицинских приложений [2]. Кроме того, благодаря значительному усилению сигнала ЯМР минорных продуктов реакции/интермедиатов, метод ИППЯ хорошо зарекомендовал себя в механистических исследованиях как гомогенных каталитических реакций с участием $H_2$ [3], так и гетерогенных реакций [4–6]. Систематические исследования поведения различных гетерогенных катализаторов в процессе ИППЯ показали, что наибольшие доли парного присоединения (до 11%) водорода характерны для катализаторов с одноатомным распределением активного металла, демонстрирующие свойства как гомогенного, так и гетерогенного катализатора. Тем не менее, поиск новых гетерогенных катализаторов гидрирования со значительным вкладом парного присоединения водорода остается важной задачей.

Одним из ключевых аспектов в разработке эффективных катализаторов с заданными свойствами является стабилизация наночастиц активного металла, что препятствует их термическому спеканию. Традиционные методы приготовления нанесенных металлических катализаторов обладают лишь ограниченным контролем над размером и дисперсностью получаемых металлических частиц и не обеспечивают возникновения эффекта сильного взаимодействия металла с носителем (СВМН), что делает полученные металлические наночастицы подверженными к спеканию. Недавно окислительно-восстановительное превращение металлических наночастиц *in situ* стало эффективным методом приготовления катализаторов с хорошо контролируемым размером частиц, которые встроены в носитель [7].

В данном подходе каталитически активный металл, включенный в положение B перовскита ($ABO_3$), восстанавливается и выходит из исходной структуры перовскита на поверхность в восстановительной атмосфере, образуя высокодисперсные наночастицы/кластеры в зависимости от температуры восстановления.

В данной работе катализаторы на основе рутения, представляющие собой дефектные твердые растворы флюоритового типа $M_2Ru_xCe_{2-x}O_7$, где M – La, Nd, Sm и x = 0,05-0,4, были исследованы в реакции гидрирования пропилена параводородом в диапазоне температур 100–500 °C. Было показано, что природа металла (La, Nd, Sm) влияет на склонность к восстановлению $M_2Ru_xCe_{2-x}O_7$ катализаторов и, как следствие, на склонность к формированию одноатомного распределения рутения. Было изучено влияние массового содержания рутения на активность катализаторов как в полном, так и в парном гидрировании. Было показано, что катализатор $Sm_2Ru_{0.1}Ce_{1.9}O_7$, восстановленный *in situ* реакционной смесью при 200 °C, проявляет селективность к парному присоединению порядка 10%. Более того, было показано, что в зависимости от температуры восстановления на поверхности катализатора образуются активные центры, проявляющие различную активность в парном присоединении водорода. Структурная эволюция в условиях восстановительного формирования частиц была изучена методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты № 19-29-10003 и № 19-53-12013.

**Литература:**

[1] Bowers C.R. Sensitivity Enhancement Utilizing Parahydrogen // Encyclopedia of Magnetic Resonance / ed. Harris R.K., Wasylishen R. Chichester: John Wiley, 2007. С. 750–770.
[2] Kovtunov K. V. et al. Parahydrogen-induced hyperpolarization of gases // Angew. Chemie Int. Ed. Wiley-VCH Verlag, 2020. Т. 59. С. 17788–17797.
[3] Duckett S.B., Sleigh C.J. Applications of the parahydrogen phenomenon: a chemical perspective // Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. 1999. Т. 34. С. 71–92.
[4] Du Y. et al. Cyclopropane hydrogenation vs isomerization over Pt and Pt-Sn intermetallic nanoparticle catalysts: a parahydrogen spin-labeling study // J. Phys. Chem. C. 2020. Т. 124. С. 8304–8309.
[5] Salnikov O.G. et al. A mechanistic study of thiophene hydrodesulfurization by the parahydrogen-induced polarization technique // ChemCatChem. Wiley Blackwell, 2015. Т. 7. С. 3508–3512.
[6] Zhivonitko V. V. et al. Acetylene oligomerization over Pd nanoparticles with controlled Shape: a parahydrogen-induced polarization study // J. Phys. Chem. C. 2016. Т. 120. С. 4945–4953.
[7] Tang C. et al. Towards efficient use of noble metals via exsolution exemplified for CO oxidation // Nanoscale. The Royal Society of Chemistry, 2019. Т. 11. С. 16935–16944.

## УД-I-32

# Определение дисперсности нанесенных металлических катализаторов с помощью динамического рассеяния света

Ларичев Ю.В.[1,2]

*1 – ФГБУН ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, пр. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия*

*2 – ФГБОУ Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090 Россия*

*ylarichev@gmail.com*

Определение размеров частиц активного компонента является важной задачей при создании катализаторов, поскольку от этого может существенно зависеть активность и селективность каталитического процесса. В ряде случаев представляет интерес возможность оперативно отслеживать изменение дисперсности активного компонента непосредственно в ходе каталитической реакции (например, при эксплуатации автомобильных дожигателей выхлопных газов или других мобильных каталитических систем). Стандартные способы определения размеров частиц (ПЭМ и РФА) широко используются для решения данных задач, но имеют ряд существенных недостатков. Прежде всего это высокая стоимость такого оборудования и его обслуживания. Кроме того, требуется определенное время для обработки информации и получения данных о размерах частиц с использованием этих методов. И наконец, чувствительность этих методов недостаточно высокая для изучения систем с очень низким (~0.1%) содержанием активного компонента. Поэтому в некоторых случаях возникает потребность в более быстрых и доступных способах определения размеров частиц. Например, при разработке катализаторов довольно дорого определять дисперсность для нескольких десятков и тем более сотен образцов, в ходе рутинного перебора различных вариантов приготовления. Более доступный метод, например хемосорбция CO, не всегда применим по ряду других причин (поверхностное загрязнение, блокировка пор, SMSI и др.). Поэтому разработка недорогого, экспрессного и чувствительного метода для определения размеров частиц может быть востребованной не только в науке о катализе, но и в каталитической промышленности.

В докладе показана возможность адаптации метода динамического светорассеяния для определения дисперсности активного компонента в нанесенных катализаторах. Обсуждается опыт исследования различных катализаторов (варьирование нанесенного металла и носителя) методом светорассеяния. Показано хорошее совпадение между данными методов ПЭМ и светорассеяния. Отмечена более высокая чувствительность метода светорассеяния по сравнению с ПЭМ, особенно к "хвостам" распределений частиц по размерам. Для новой методики характерна высокая экспрессность, позволяющая получать информацию о размерах частиц через 20-30 мин после начала анализа.

**Благодарности:** Автор выражает благодарность А.В. Ищенко, Д.А. Зюзину, Н.Н. Саньковой и Е.В. Пархомчук за помощь в проведении исследований. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № АААА-А21-121011390053-4).

## УД-I-33
## Направленный дизайн мультикомпонентных (циглеровских) каталитических систем гидрирования

Титова Ю.Ю.[1], Шмидт Ф.К.[2]
*1 – Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Иркутск, Россия*
*2 – Иркутский государственный университет, Иркутск, Россия*
*ytitova60@gmail.com*

Интерес к физико-химии циглеровских систем, состоящих в простейшем случае из двух соединений (переходного и непереходного металла), в значительной степени связан с уникальными каталитическими возможностями активных моноядерных комплексов и других каталитических форм (наночастиц, кластеров и т. д.), формирующихся при взаимодействии исходных компонентов. Однако, значение химии циглеровских систем выходит далеко за рамки, определённые утилитарными потребностями, поскольку рассматриваемые системы являются модельным объектом исследования связи между структурой каталитически активного центра и его количественными характеристиками (частотой оборотов (TOF), числом оборотов (TON), селективностью) в процессах активации нескольких типов химических связей. Но, несмотря на то, что некоторые комплексные/мультикомпонентные каталитические системы, полученные с использованием соединений кобальта и никеля, применяются в промышленности для осуществления многотоннажных процессов гидрирования сополимеров стирола с бутадиеном и других близких по природе химических процессов [1, 2] подбор исходного состава таких катализаторов и условий проведения процесса гидрирования проводился эмпирически. А сама задача направленного дизайна подобного рода систем рассматривалась в форме планов на перспективу.

В докладе представлены результаты исследования формирования и функционирования классических циглеровских систем гидрирования, сформированные на основе ацетилацетонатных комплексов кобальта, никеля или палладия с $AlEt_3$ или $LiAlH_4$ и их алкоксигидридных производных. Показано, что при взаимодействии исходных комплексов переходных металлов с $AlEt_3$ или $LiAlH_4$ происходит формирование наночастиц, состоящих из металлического ядра (0.7-5 нм), стабилизированного лигандной оболочкой, представленной ацетилацетонатными соединениями алюминия и $AlEt_3$, связанными с поверхностными атомами металла по типу кислотно-основного взаимодействия [3]. В системах на основе $LiAlH_4$ в состав лигандной оболочки входят Li(acac), а также $AlH_4^-$ и $AlH_6^{3-}$-анионы [4]. Кроме того, природа лигандных оболочек, стабилизирующих наночастицы переходных металлов, зависит от количества и природы лигандов, входящих в состав используемого прекурсора. В состав металлического ядра могут входить продукты разложения комплексных гидридов, например, алюминий для системы на основе $LiAlH_4$ или оксидные производные при использовании $LiAl(OR)_{4-x}H_x$ [5]. Данные частицы при содержании воды в растворе менее 2 ммоль/л практически не активны в катализе гидрирования алкенов в мягких условиях (T=20-35 °C, $P_{H2}$=2 атм). Только после введения в реакционную систему протонодонорных соединений (например, воды или спиртов) происходит их активация вследствие трансформации $AlEt_3$ или $LiAlH_4$ и

продуктов их превращения в алкокси- или гидроксипроизводные алюминия [6]. При наличии кристаллизационной воды в прекурсоре (в случае систем на основе $Ni(acac)_2$ или $Co(acac)_2$) для получения эффективного катализатора гидрирования не требуется добавления активатора. Кроме того, если в качестве восстановителя использовать $AlEt_2(OEt)$ или $LiAlH(mpem\text{-}BuO)_3$, то формирование катализатора гидрирования также происходит в отсутствии активатора [7]. На основании полученных экспериментальных данных была представлена модель наноразмерных металлсодержащих частиц, формирующихся при взаимодействии $M(acac)_2$–Red (M=Ni, Co или Pd, Red=$AlEt_3$, $LiAlH_4$) (см. Рис. 1)

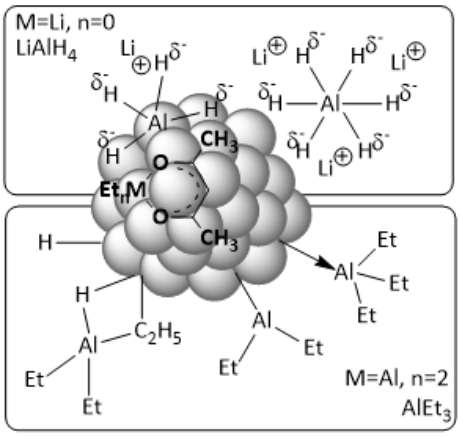



*Рис. 1. Модель частицы, формирующейся в условиях гидрогенизационного катализа при взаимодействии $M(acac)_2$–Red (где ● – M=Ni, Co или Pd, Red=$AlEt_3$, $LiAlH_4$).*

Обсуждается сформулированная нами концепция механизма формирования подобного рода систем *in situ*, суть которой заключается в следующем: необходим подбор оптимального соединения непереходного элемента (и его количества) как восстановителя исходных соединений переходных металлов (например, ацетилацетонатов), который вместе с другими специально вводимыми веществами, а именно, протонодонорными соединениями (например, спиртами, водой и др.), участвуют в формировании наноразмерных частиц, активных в реакциях гидрирования непредельных соединений. Представлен ряд первоочередных вопросов, которые должны быть разрешены в рамках перспектив дальнейшего развития данной области катализа.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного контракта № АААА-А19-119022690046-4 программы Фундаментальных исследований.

**Литература:**

[1] Mcmanus N.T., Rempel G.L. // J. Macromol. Sci. Part C Polym. Rev. 1995. V. 35. P. 239–285.
[2] Alley W.M., Hamdemir I.K., Wang Q., Frenkel A.I., Li L., Yang J.C., Ozkar, S. // Langmuir. 2011. V. 27. P. 6279–6294.
[3] Schmidt F.K., Titova Y.Y., Kolesnikov S.S., Belykh L.B. // Appl. Catal. A, Gen. 2015. V. 499. P. 177–187.
[4] Belykh L.B., Titova Y.Y., Umanets V.A., Rokhin A.V., Schmidt F.K. // Appl. Catal. A Gen. 2011. V. 401. P. 65–72.
[5] Титова Ю.Ю., Белых Л.Б., Рохин А.В., Уманец В.А., Шмидт Ф.К. // Кинетика и катализ. 2012. V. 53. P. 607–615.
[6] Титова Ю.Ю., Белых Л.Б., Шмидт Ф.К. // Кинетика и катализ. 2016. Т. 57. С. 345–355.
[7] Титова Ю.Ю., Белых Л.Б., Шмидт Ф.К. // Кинетика и катализ. 2016. Т. 57. С. 392–397.

## УД-I-34

# Количественное предсказание активности катализатора в реакции гидрогенизации по данным термохимии

Афинеевский А.В., Осадчая Т.Ю., Прозоров Д.А.
*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
*afineevskiy@mail.ru*

При исследовании каталитических процессов имеют важное значение как химическая термодинамика, так и химическая кинетика. Работа посвящена решению проблемы установления связи между этими сторонами исследования.

В работе было изучено влияние природы и состава растворителей на термохимические характеристики адсорбционных состояний водорода (присутствующего на никеле), и на активность никелевого катализатора. Были определены дифференциальные теплоты адсорбции водорода в широком диапазоне степеней заполнения поверхности. Максимальное количество адсорбированного водорода было определено методом адсорбционной калориметрии на частично дезактивированном никелевом катализаторе из растворов. Активность катализатора для соответствующих систем измеряли в кинетических экспериментах.

По полученным зависимостям теплот адсорбции водорода от степени заполнения были рассчитаны функции распределения водорода по теплотам адсорбции на никелевом катализаторе по формуле $F[\Delta_a H(H_2)] = \partial[\theta(H_2)]/\partial[\Delta_a H(H_2)]$. Далее полученные зависимости нормировали к единице. Пример такой нормированной зависимости для свежеприготовленного активного катализатора в растворителях с различной концентрацией гидроксида натрия приведён на рисунке 1. На этом рисунке над пиками функций распределения для каждой соответствующей системы (для каждого растворителя) приведена активность катализатора в этой системе (растворителе).

На рис. 1 смещение пика функциях распределения водорода влево свидетельствует об увеличении доли слабосвязанного водорода; при этом известно [1], что последний активен в гидрировании двойной углеродной связи. Это хорошо согласуется с полученными нами данными, согласно которым чем левее находится пик, тем выше активность катализатора. Эта взаимосвязь положения пика и активности прослеживается для всех исследованных систем при одинаковом количестве введённого дезактивирующего агента. В результате поиска математического описания полученной закономерности было найдено уравение:

(1) $$A = K_{H\to A} \cdot \Delta_a H^{peak}(H_2) - K_{pois} \cdot n(CDA) + A_{max}$$

где *A* – активность катализатора, $\Delta_a H^{peak}(H_2)$ – максимум на функции распределения водорода по теплотам адсорбции, n(CDA) – , для никелевого катализатора $K_{H\to A}$= 8.11·10$^{-4}$; для сульфида натрия $K_{pois}$=5.1·10$^5$.

На рис. 2. линиями (пронумерованы цифрами над шкалой абсцисс) показано графическое отображение уравнения 1 для концентраций сульфида натрия: 1) 0 М; 2) 2.5·10-5 М; 3) 7.50·10-5 М; 4) 1.25·10-4 М; 5) 1.75·10-4 М. Маркерами обозначены измеренные значения активности катализатора (ось ординат) в зависимости от максимума для распределения по

теплотам адсорбции водорода (ось абсцисс) в разных растворителях: гидроксид натрия – вода (треугольники), гидроксид натрия – метанол (0,11 мольных долей) – вода (квадраты), гидроксид натрия – этанол (0,11 мольных долей) – вода (круги); при разной концентрации гидроксида натрия: маленький закрашенный маркер – NaOH 0.01N, незакрашенный маркер – NaOH 0.1N, большой обведённый закрашенный маркер – NaOH 1N.

Анализ уравнения (1) показывает, что максимальная активность катализатора $A_{max}$ = 196 см$^3$/(г·мин), что подтверждается уменьшением энтропии в процессе адсорбции из раствора на поверхность катализатора, а это значит, согласно второму закону термодинамики, энтальпия адсорбции $\Delta_a H(H_2)$ должна быть отрицательной, т. е. процесс экзотермический. Основные результаты хорошо согласуются со статьей [2] для газофазных реакций.

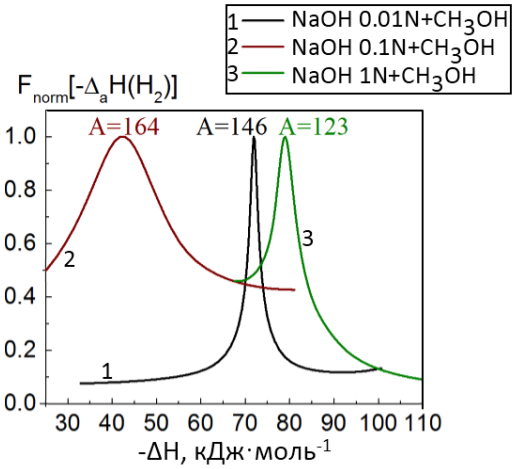



*Рис. 1. Нормированные функции распределения водорода по теплотам адсорбции на поверхности никеля.*

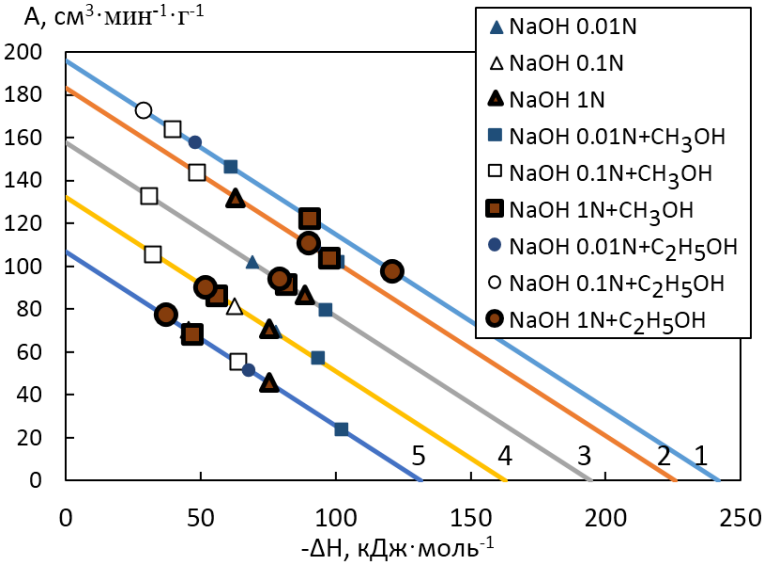



*Рис. 2. Взаимосвязь активности и теплоты адсорбции водорода на максимуме его распределения*

Таким образом, была обнаружена чёткая математическая связь между активностью катализатора и теплотой адсорбции водорода. Полученные результаты о корреляции между активностью катализатора и распределением энергии адсорбции водорода позволят прогнозировать активность катализатора на основе термодинамических данных.

**Благодарности:** Измерение активности выполнено в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2021-0010). Измерение теплот адсорбции выполнено при финансовой поддержке гранта Президента для молодых учёных - кандидатов наук (проект МК-771.2020.3).

**Литература:**

[1] Симонов М.Н., Гуляева Ю.А., Просвирин И.П., Четырин И.А., Симакова И. Л. // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. 2013. Т.4. С. 331-343.
[2] Latusek, M.P., Spigarelli, B.P., Heimerl, R.M., Holles, J.H. // J. Catal. 2009. V. 263. P. 306–314.

## УД-I-35
## Прогнозирование каталитических свойств переходных металлов в реакциях с участием водородсодержащих газов

Прозоров Д.А., Афинеевский А.В., Смирнов Д.В.
*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
*prozorovda@mail.ru*

Предвидение каталитического действия является центральной задачей науки о катализе. Известно, что закономерности адсорбции реагирующих веществ во многом определяют скорость и селективность реакций на гетерогенных катализаторах. Расширение областей применения теории адсорбции в исследованиях кинетики и механизмов гетерогенно-каталитических процессов, формулировка принципов создания катализаторов с заданными составом, структурой и свойствами активной поверхности считаются приоритетными направлениями развития теории катализа сформулированными Европейской федерацией каталитических обществ EFCATS.

Водород адсорбируется на переходных металлах и катализаторах на их основе в различных адсорбционных состояниях, отличающихся типом и энергией связи с поверхностью. Традиционно идеи о различной реакционной способности адсорбированного водорода используются для объяснения наблюдаемых кинетических закономерностей реакций восстановления различных классов органических соединений.

В работе рассматривались катализаторы процессов с участием водородсодержащих газов: жидкофазная гидрогенизация, метанирование, синтез метанола, гидроочистка светлых нефтепродуктов. При проведении перечисленных процессов в промышленности и лабораторной практике широко применяются катализаторы на основе Ni, Cu, Co, Mo (массивные и нанесенные на γ-$A_2O_3$). Методики синтеза катализаторов, как правило, во многом схожи, отличие есть в последовательности и условиях проведения отдельных стадий. Условия активации катализатора, как правило, отличаются лишь температурой и давлением водорода в системе. Однако, катализаторы на основе Ni, Cu, Co, Mo проявляют высокую активность, в зависимости от условий синтеза, лишь в одной из рассматриваемых реакций. Отличие в структуре катализаторов, при однотипном химическом составе, в основном заключается в величинах удельной поверхности, параметрах пористой структуры, размерах областей когерентного рассеяния, межплоскостных расстояний. Цель настоящей работы заключалась в поиске корреляций активности катализаторов реакций с участием водорода (жидкофазная гидрогенизация, метанирование, синтез метанола, гидроочистка светлых нефтепродуктов) и адсорбционных свойств с активностью и селективностью.

Была исследована адсорбция водорода на различных каталитических системах методами: адсорбционной калориметрии, химического обезводораживания, ИК-спектрометрией, комплексом синхронного термического анализа и масс-спектрометрии. Активность и селективность катализаторов были исследованы на каталитических реакторах периодического и непрерывного действия, условия проведения активации катализатора и реакций соответствовали промышленным.

## УД-I-35

Катализаторы на основе Ni, Cu, Co, Mo получали по методикам, описанным в работах [1,2,3], также в работе использовали промышленные катализаторы.

Прямыми экспериментальными методами установлено существования различных адсорбционных форм водорода на поверхности катализатора, получены величины адсорбции индивидуальных форм водорода, определено количество восстановленного металла. Экспериментально доказано наличие на поверхности массивных катализаторов 3 форм адсорбированного водорода, на поверхности нанесенного катализатора от 1 до 3 форм в зависимости от металла, условий синтеза и восстановления.

Разработан подход идентификации адсорбированных форм водорода (молекулярного и атомарного), а также окклюдированного водорода катализаторами на основе Ni, Cu, Co, Mo с помощью синхронного термического анализа. Экспериментально установлены линии в ИК-спектре отвечающие за отдельные формы связанного водорода: адсорбированный прочно связанный водорода – 1092 $см^{-1}$, окклюдированный водород – 1447 $см^{-1}$, молекулярный адсорбированный водород – 1680 $см^{-1}$.

Сформулированы научно-обоснованные принципы прогнозирования каталитической активности переходных металлов в реакциях с участием водород содержащих газов на основании данных: ИК-спектрометрии и/или рентгеновской спектроскопии и/или низкотемпературной адсорбцией газов и/или синхронного термического анализа.

Показана возможность смещения адсорбционного равновесия форм водорода в условиях протекания каталитического процесса, и, как следствие, управления селективностью процесса восстановления органических соединений различных классов.

**Благодарности:** Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2021-0010). Теоретическая часть выполнена при финансовой поддержке гранта Президента для молодых учёных - кандидатов наук (проект МК-771.2020.3).

**Литература:**

[1] Прозоров Д.А., Афинеевский А.В., Никитин К.А., Сухачев Я.П., Челышева М.Д. Способ получения скелетного никелевого катализатора для гидрирования непредельных органических соединений Пат. РФ 2669201, опубл. 09.10.2018. Бюл. №28.
[2] Прозоров Д.А., Афинеевский А.В., Осадчая Т.Ю. Способ получения катализатора реакций гидрогенизации Пат. РФ 2604093. заявл. 09.10.2015; опубл. 14.10.2016. Бюл. №34. 9с.
[3] Вайль Ю.К., Попов С.А., Ростанин Н.Н., Фалькевич Г.С. Катализатор гидропереработки и способ гидропереработки нефтяного сырья с его использованием Пат. РФ 2 109 563. заявл. 27.12.1996; опубл. 27.04.1998. 11с.

## УДп-II-1
## Катализ в автомобильной отрасли. Взаимное развитие и современное состояние

Денисов С.П., Аликин Е.А. Бакшеев Е.О.
*ООО «Экоальянс», Новоуральск, Россия*
*spden@inbox.ru*

Появление двигателя внутреннего сгорания (ДВС) способствовало огромному скачку в развитии технологий человечества и росту численности населения планеты. В настоящий момент годовой уровень продаваемого дорожного транспорта, оснащенного ДВС, составляет порядка 95 млн. единиц. Согласно прогнозам между 2020 и 2030 годам совокупное производство автомобилей превысит 1 млрд. единиц, и 75% из них будут оснащены ДВС. Таким образом, ДВС не должен потерять существенную долю рынка даже к 2040 году.

Известно, что при сгорании топлива в цилиндрах ДВС в атмосферу выделяются вредные выбросы: CO, $NO_x$ (NO, $NO_2$, $N_2O$), $NH_3$, углеводороды (порядка 600 видов), $SO_x$, частицы сажи, $CO_2$. Утилизация данных выбросов (кроме $CO_2$) за счет каталитических технологий на борту автомобиля уже более 50 лет, как внедрена в практику.

На протяжении истории развитие шло по пути повышения универсальности, ресурсоустойчивости и компактности систем нейтрализации. Существуют поворотные моменты, которые явились (и остаются) толчком к взаимному развитию, как технических систем автомобиля, так и катализаторов.

Одной из основных вех развития стало появление трехмаршрутных катализаторов (TWC) для бензиновых двигателей. Они обеспечивали одновременное окисление CO и CH и восстановление NOx, но при этом требовали точного поддержания стехиометрического соотношения топлива и кислорода, что не обеспечивалось применением карбюратора. И тогда мировой автопром пошел на значительное усложнение и, соответственно, удорожание бензинового двигателя, заменив карбюратор инжектором с цифровым контролем многочисленных параметров работы двигателя, в том числе содержания кислорода в отработавших газах. Такой технологический скачок позволил также резко повысить топливную эффективность работы двигателя, но главным его движущим мотивом все-таки было обеспечение эффективной работы катализатора очистки выхлопа.

Более сложно обстоит дело с нейтрализацией выбросов дизельных двигателей. Здесь отработавшие газы характеризуются большим избытком кислорода, значительным количеством NOx и наличием сажи. Если задача удаления CO и CH при избытке кислорода легко решается установкой окислительного катализатора, то для нейтрализации NOx наибольшее распространение получило селективное каталитическое восстановление (SCR) аммиаком, получаемым на борту автомобиля термическим разложением мочевины. При этом возникает необходимость удаления избытка аммиака, что осуществляется его разложением-окислением на соответствующем катализаторе. Для удаления сажи используются фильтры различных конструкций, в которых происходит каталитическое окисление сажи до $CO_2$. Применение этих технологий, как и в случае с бензиновым

двигателем, потребовало существенных доработок дизельного двигателя, также повысивших его эффективность.

Развитие каталитических технологий, применяемых на борту автомобиля для очистки отработавших газов, взаимостимулируется ужесточением экологических норм и совершенствованием ДВС. Например, европейские нормы на сегодня прошли путь от Евро-1 до Евро-6d. Современные нормы предусматривают уже не только наличие катализатора, но и контроль его работоспособности с опережающим предупреждением его отказа. В современных бензиновых ДВС, которые применяют технологию прямого впрыска топлива, появилась необходимость удаления сажи с применением фильтров твердых частиц.

На сегодняшний момент средний уровень выбросов автомобилей стандарта Евро-6 по циклу RDE (real drive emission test) значительно ниже требований. Современные автомобили в прямом смысле чистят окружающий воздух. Казалось бы, проблема экологизации ДВС с помощью каталитических технологий решена. Тем не менее, в разработке находятся нормы Евро-7, которые предполагают усиление контроля за дополнительными загрязнителями $NH_3$, $N_2O$, формальдегид. А это в свою очередь предполагает совершенствование селективности катализатора. Нормы Евро-7 – это также не конечная точка, поскольку пока упускается из регулирования класс летучих органических соединений (VOC). Основная масса этих веществ выделяется при запуске и прогреве двигателя, что потребует разработки адсорбционно-каталитических систем, которые также должны быть ресурсоустойчивыми. Развивается нормативная база в области контроля внутрисалонного воздуха. Поэтому большие изменения ждут систему вентиляции салона, что также не ограничится только повышением емкости воздушного фильтра.

Сегодня широко обсуждается достижение нулевой эмиссии токсичных веществ на транспорте, которое предполагает полный отказ от ДВС в пользу электрической энергии, а также водородной энергетики. В любом случае это будет сопряжено с развитием каталитических технологий, необходимых для экологизации новых электрогенерирующих мощностей и создания мобильных электрохимических генераторов и риформеров углеводородного топлива в водород.

Массовое применение каталитических технологий сделало автотранспорт сегодня самым большим потребителем платиновых металлов, что неизбежно ведет к их дефициту и удорожанию. Это стимулирует усилия по разработке более дешевых и высокоэффективных катализаторов. В России такие работы постоянно ведутся на ООО «Экоальянс» при активной поддержке ведущих научных организаций, прежде всего ИК СО РАН им. Борескова.

## УД-II-2
## Смешанные оксиды серебра и меди – перспективные каталитические материалы для реакций окисления

Свинцицкий Д.А., Славинская Е.М., Кардаш Т.Ю., Федорова Е.А., Стонкус О.А., Боронин А.И.
*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*
*sad@catalysis.ru*

Разработка новых высокоэффективных и недорогих каталитических систем является актуальной и современной задачей для развития различных направлений химической промышленности. В области окислительного катализа отдельный интерес представляют новые смешанные оксидные системы на основе недорогих переходных металлов. Кристаллическая структура таких оксидов типа парамелаконит, креднерит, делафоссит и др. обеспечивает формирование на поверхности полифункциональных активных центров, на которых стабилизируются реакционно-способные формы кислорода [1–5].

Работа посвящена исследованию и сопоставлению каталитических и реакционных свойств малоизученных смешанных оксидов на основе серебра и/или меди ($AgCuO_2$, $Ag_2Cu_2O_3/Cu_4O_3$, $AgNiO_2$, $Ag_2CuMnO_4$) в реакциях окислительного типа. Обобщены и систематизированы кинетические, структурные и спектральные данные, позволяющие ответить на вопрос о перспективности применения вышеупомянутых оксидов в качестве активного компонента реальных каталитических систем для процессов низкотемпературного окисления. В частности, показано, что оксиды со структурой парамелаконита ($Ag_2Cu_2O_3/Cu_4O_3$) характеризуются каталитической активностью в реакции окисления CO, начиная с 60-70°C. Показано, что активность таких систем обусловлена стабилизацией центров $Cu^{1+}$-типа. Оксиды $AgCuO_2$ (креднерит) и $AgNiO_2$ (делафоссит) характеризуются более высокой активностью в этой реакции, обусловленной стабилизацией активных форм кислорода за счет присутствия глубоко окисленных форм меди ($Cu^{>2+}$) и никеля ($Ni^{3+}$), соответственно. Однако, такие оксиды подвергаются дезактивации из-за накопления прочно-связанных адсорбированных карбонатных форм, в связи с чем требуются специальные условия для их удаления и регенерации активных форм кислорода. Наиболее перспективной каталитической системой с прикладной точки зрения является тройной оксид $Ag_2CuMnO_4$ со структурой делафоссита. Такой оксид обладает повышенной стабильностью к реакционному воздействию, характеризуется каталитической активностью в реакции окисления CO при комнатной температуре, как в сухих, так и во влажных условиях, а также обладает потенциалом применения в реакциях парциального окисления.

Работа поддержана Российским Научным Фондом (грант № 21-73-00183).

**Литература:**

[1] Svintsitskiy D.A., Kardash T.Y., Fedorova E.A. et al. Appl. Surf. Sci. 2020. V. 525 P. 1–10.
[2] Svintsitskiy D.A., Kardash T.Y., Boronin A.I., Appl. Surf. Sci. 2019. V. 463. P. 300–309.
[3] Svintsitskiy D.A., Slavinskaya E.M., Kardash T.Y. et al. Appl. Catal. A Gen. 2016. V. 510. P. 64–73.
[4] Svintsitskiy D.A., Kardash T.Y., Slavinskaya E.M. et al. Appl. Surf. Sci. 2018. V. 427. P. 363–374.
[5] Svintsitskiy D.A., Lazarev M.K., Kardash T.Y. et al. J. Chem. Phys. 2020. V. 152. P. 044707.

## УД-II-3
## Удаление летучих органических соединений при температурах 25–250°C: окисление $C_2$–$C_6$ линейных алканов в присутствии озона

Мытарева А.И., Канаев С.А., Баева Г.Н., Казаков А.В., Бокарев Д.А., Стахеев А.Ю.
*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия*
*aim@ioc.ac.ru*

Летучие органические соединения (ЛОС) представляют собой большую группу углеводородов, включающую в себя алканы, алкены и ароматические соединения с температурами кипения ниже 260°C [1]. ЛОС относятся к числу опасных загрязнителей атмосферного воздуха, в связи с этим разработка эффективных методов их удаления является актуальной задачей экологического катализа. Наибольшую трудность представляет снижение выброса $C_2$–$C_6$ линейных алканов. Эти соединения обладают низкой реакционной способностью, поэтому для их каталитического окисления требуются относительно высокие температуры (как правило, выше 350°C).

В настоящей работе предложен эффективный энергосберегающий метод удаления $C_2$–$C_6$ линейных алканов. Суть метода заключается в проведении процесса каталитического окисления углеводородов в присутствии озона на Mn-содержащем катализаторе. Показано, что добавление в воздушный поток, содержащий примеси алканов, небольшого количества $O_3$ приводит к значительному снижению температуры процесса и позволяет проводить его с высокой эффективностью уже при 25–50°C. Установлено, что окисление алканов протекает в том же температурном интервале, что и разложение озона. Сопоставление полученных каталитических данных с результатами комплексного физико-химического исследования Mn-содержащего катализатора (СЭМ-ЭДС, РФА, РФЭС и $H_2$-ТПВ) позволило предположить, что резкое увеличение эффективности окисления алканов при низких температурах связано с разложением озона на $MnO_x$ активных центрах и образованием атомарного кислорода, обладающего высокой реакционной способностью.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Программы развития Научных Школ ИОХ РАН.

**Литература:**
[1] Huang H., Xu Y., Feng Q., Leung D.Y.C. // Catal. Sci. Technol. 2015. V.5. P. 2649–2669.

## УД-II-4

# Дизельные окислительные катализаторы Pt-Pd/MnOx-$Al_2O_3$: свойства и потенциал для контроля над выбросами сажи

Яшник С.А.[1], Исмагилов З.Р.[1,2]

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

*2 – Институт углехимии и химического материаловедения ФИЦ УУХ СО РАН, Кемерово, Россия*

*yashnik@catalysis.ru*

Несмотря на многолетний опыт создания каталитических систем нейтрализации отработанных газов автотранспорта, мировое сообщество по-прежнему беспокоят экологические проблемы загрязнения окружающей среды выбросами оксидов азота и наночастицами сажи. И хотя их суммарное содержание в составе отработанных газов автотранспорта с дизельным двигателем невелико (40 – 5000 м.д. и 0.1 – 1.1 г/м$^3$ соответственно [1]), выбросы NOx и сажи оказывают негативное влияние на экологию.

Для каталитических систем очистки отработанных газов дизельных двигателей от CO и углеводородов нами был предложен окислительный катализатор на основе $MnO_x$-$Al_2O_3$ композиции с добавкой Pt и/или Pd, нанесенной в виде покрытия на блочный носитель сотовой структуры [2]. Эффективность его каталитического действия основана на эффектах термоактивации $MnO_x$-$Al_2O_3$ систем [3, 4] и синергизма между Pt и высокодисперсными частицами $Mn_3O_4$ в окислении углеводородов и CO [5, 6], усиливающегося при добавлении Pd [2]. Упомянутые эффекты позволили нам значительно снизить суммарное содержание Pt-Pd (с 50-95 г/фут$^3$, используемых в зарубежных аналогах [7], до 10-15 г/фут$^3$ [2, 5]); а также целенаправленно варьировать соотношение Pt/Pd в катализаторе [2] с целью снижения его себестоимости при изменении рыночных цен на благородные металлы.

С целью выявления перспективности применения катализатора Pt–Pd/$MnO_x$–$Al_2O_3$ в каталитических сажевых фильтрах было проведено сравнительное изучение его кинетических характеристик в окислении саж разного происхождения: дизельной, угольной и коммерческих (Printex U, Vulkan XC-72) образцов, различающихся типом функциональных групп поверхности, химическим составом, текстурными и морфологическими свойствами [8]. Образцом дизельной сажи послужила сажа, которая накопилась в центробежном циклоне за время дорожных испытаний системы очистки отработанных газов, установленной на автомобиль КАМаз. Катализатор Pt–Pd/$MnO_x$–$Al_2O_3$ продемонстрировал эффективность в окислении дизельной и угольной саж кислородом при температурах 400 – 450 °C. Скорость окисления сажи возрастала в присутствии 300-500 м.д. NO (для дизельной сажи, $E_a$ = 68±7 vs. 100±20 кДж/моль), что позволяет проводить процесс при меньших температурах 350 – 425 °C. Сопоставление кинетических характеристик (скорости и энергии активации), полученных в экспериментах по окислению саж в изотермическом режиме, с физико-химическими и текстурными свойствами использованных образцов саж свидетельствует, что реакционная способность саж к окислению зависит от многих параметров, но преимущественно от нано- и микроструктуры и состава функциональных групп поверхности.

## УД-II-4

Рассмотрено влияние состава газовой смеси, моделирующей состав отработанных газов дизельных двигателей, на окисление частиц дизельной сажи на поверхности катализатора Pt–Pd/$MnO_x$–$Al_2O_3$. Выявлено, что концентрация кислорода и NO в пределах 5 - 10 об.% и 300 – 500 м.д., соответственно, влияют на скорость и энергию активации окисления сажи, но это влияние зависит от степени выгорания сажи. Так, при конверсии сажи менее 20 – 25% скорость реакции возрастала с увеличением концентрации $O_2$, но при конверсиях 30 – 60% скорость реакции падала с повышением количества $O_2$ в смеси (Рис.1а). В случае 5 об.% $O_2$ в смеси, энергия активации растет (от 90 до 152-157 кДж/моль) со степенью выгорания сажи, достигая максимальных значений при 40-50 % конверсии (Рис.1б). В 10%-ной смеси, максимальное значение $E_a$ (128 $\pm$ 5 кДж/моль) достигается при 20% конверсии сажи; а при 40 – 60% превращения величина $E_a$ стабилизируется на уровне 81 – 88 кДж/моль (Рис.1б). Пары воды (10 об.%) способствовали окислению сажи как кислородом, так и смесью $O_2$-NO. Скорость реакции возрастала после достижения 25-30% выгорания сажи. По данным КР, DRIFTS и ТПД(Ar) это связано с удалением аморфного углерода (1500 $см^{-1}$), образованием О-содержащих групп на поверхности сажи, повышением ее дефектности ($I_D/I_G$).

Изучено влияние содержания Pt и/или Pd в окислительном катализаторе, а также его окислительно-восстановительных свойств на эффективность в окислении дизельной сажи.

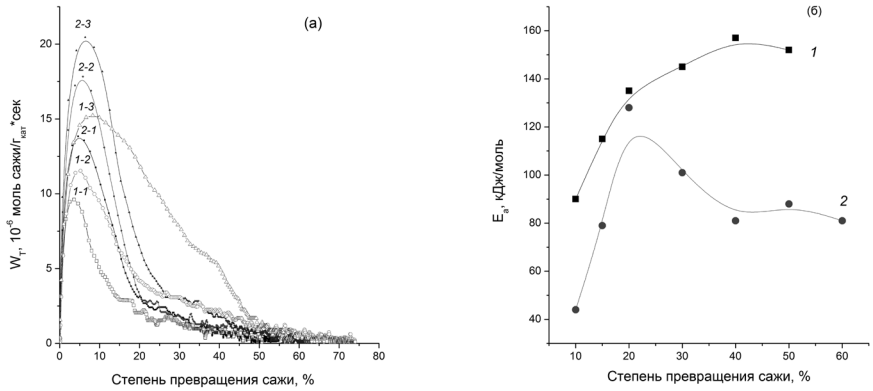



Рис. 1. а - Скорость каталитического окисления сажи в изотермическом режиме:
400 (1-1, 2-1), 425 (1-2, 2-2), 450 (1-3, 2-3), в смеси с 5 об.% $O_2$ (1-1, 1-2, 1-3) и 10 об.% $O_2$ (2-1, 2-2, 2-3).
б – Энергия активации в смеси с 5 об.% $O_2$ (1) и 10 об.% $O_2$ (2).

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

**Литература:**

[1] Olabi A.G., Maizak D., Wilberforce T. // Science of the Total Environment 748 (2020) 141249.
[2] Yashnik S.A., Denisov S.P., Danchenko N.M., Ismagilov Z.R. //Appl. Catal. B. 185 (2016) 322.
[3] 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. 32 (1991) 439.
[4] Yashnik S.A., Ismagilov Z.R. // Top. Catal. 55 (2012) 818.
[5] Yashnik S.A., Porsin A.V., Denisov S.P., Danchenko N.M., Ismagilov Z.R. // Top. Catal. 42/43 (2007) 465.
[6] Yashnik S. A., Ishchenko A. V., Dovlitova L. S., Ismagilov Z. R. // Top. Catal. 60 (2017) 52.
[7] Khosravi M., Abedi A., Hayes R.E., Epling W.S., Votsmeier M. // Appl. Catal. B: Envir. 154–155 (2014) 16.

## УД-II-5

# Особенности воздействия микроволнового излучения (МВИ) на скоростное превращение высокостабильных соединений в плазменно-каталитическом режиме

Цодиков М.В.[1], Чистяков А.В.[1], Константинов Г.И.[1], Арапова О.В.[1], Гехман А.Е.[2]
*1 – Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия*
*2 – Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*
*tsodikov@ips.ac.ru*

В докладе представлены экспериментальные результаты и теоретический анализ превращения устойчивых субстратов нефтяного и растительного происхождения в плазменно-каталитическом режиме при стимулировании микроволновым облучением. Главной особенностью разработок являлось создание каталитических систем, обладающих высоким значением диэлектрических потерь, генерирующих плазму при облучении бегущей волной микроволнового излучения (МВИ).

Эксперименты по превращению органических субстратов были проведены на оригинальной лабораторной микроволновой установке, состоящей из магнетрона, генерирующего бегущую волну с частотой 2,45 ГГц, волновода, кварцевого реактора, установленного в волновод, и камеры поглощения остаточного излучения. При превращении гудрона и лигнина реактор был совмещена с системой ректификации (Рис. 1). Блок-схема разработанного макета установки описана в [1, 2]. Эксперименты проводили при пропускании газового элюента в области индуцированных облучением температур 300-750С. Регулирование температуры в кварцевом реакторе осуществляли путем изменения силы тока, питающего магнетрон.

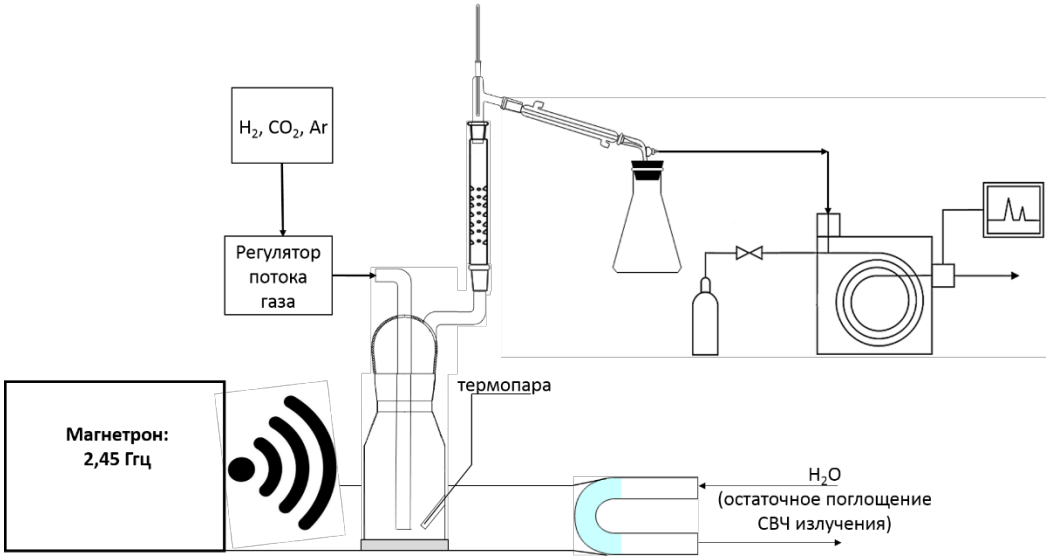



*Рис. 1. Микроволновая установка по превращению органических субстратов*

Анализ продуктов реакции осуществляли методом газовой хроматографии и хромато-масс- спектрометрии.

Показано, что пористые углеродные адсорбенты и наноразмерные железо- и никельсодержащие кластеры, сформированные на поверхности лигнина, обладают высокими значениями диэлектрических потерь (тангенс угла диэлектрических потерь

составляет от 8 до 12). Разработан эффективный метод исчерпывающего разложения ряда фосфорорганических соединений и битуминозной нефти в качестве аналогов токсикантов и техногенных загрязнений, предварительно адсорбированных в порах гидрофобных адсорбентов в плазменно-каталитическом режиме при стимулировании МВИ.

Проведен теоретический анализ влияния частоты облучения на динамику роста температуры на поверхности углеродных носителей и представлена гипотеза влияния пористого состава адсорбентов на скорость генерирования пробойных эффектов и плазмы [3].

Найдено, что превращение лигнина растительного происхождения, содержащего на поверхности наноразмерные железо- и никельсодержащие кластеры, в плазменно-каталитическом режиме может протекать по двум направлениям: с образованием синтез-газа и ароматических кислородсодержащих соединений с конверсией 60-65% при селективности в образовании целевых продуктов до 92-95%. На основе углеродсодержащего остатка переработки лигнина разработан способ получения однородно-пористого адсорбента с величиной основных пор 3,8 нм, проявляющего высокую активность в хемосорбции аренов [4,5]. Изучено скоростное превращение гудрона, а также совместное превращение гудрона и лигнина в присутствии катализаторов, обладающих высоким значением диэлектрических потерь, в углеводородные компоненты топлив и мономеры с конверсией 80 и 77%, соответственно. Исследовано влияние структуры, концентрации и метода формирования каталитических систем на глубину превращения устойчивых органических субстратов.

Работа поддержана грантом РНФ (проект РНФ № 21-13-00457)

**Литература:**

[1] M.V.Tsodikov, G.I.Konstantinov, A.V.Chistyakov, O.V. Arapova, M.A.Perederii // Chemical Engineering Journal. 2016. T. 292. P. 315-320.
[2] M.V. Tsodikov, O.G. Ellert, S.A. Nikolaev, O.V. Arapova, O.V. Bukhtenko, Yu.V. Maksimov, D.I. Kirdyankin, and A.Yu. Vasil'kov // Journal of Nanoparticle Research. 2018. V. 20. №3, P. 86-101.
[3] Цодиков М.В., Передерий М.А., Карасева М.С., Гурко А.А., Жеваго Н.К., Максимов Ю.В., Суздалев И.П., Марин В.П. // Наукоемкие технологии. 2007. № 6-7. С. 55.
[4] Патент РФ № 2724252, 2020
[5] M.V. Tsodikov, S.A. Nikolaev, A.V. Chistyakov, O.V. Bukhtenko, A.A. Fomkin // Microporous and Mesoporous Materials. 2020. T. 298. C. 110089

# УД-II-6
# Низкотемпературный катализатор разложения закиси азота на основе $Me_xCo_{3-x}O_4$ (Me: Mg, Ni) для использования в условиях процесса СКВ. Влияние состава и природы носителя

Иванова Ю.А., Исупова Л.А.
*Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*
*ivanova@catalisis.ru*

Хвостовые газы производства неконцентрированной $HNO_3$ содержат опасные оксиды $NO_x$ и $N_2O$. Система селективного каталитического восстановления (СКВ) призвана удалять $NO_x$ в конце технологической схемы. Оснащение реактора СКВ вторым слоем катализатора позволит дополнительно удалять $N_2O$, парниковый эффект которого в 310 раз выше, чем $CO_2$ [1]. Среди различных способов удаления закиси азота наибольший интерес представляет способ каталитического разложения. Однако для его реализации в условиях реактора СКВ требуется низкотемпературный катализатор.

По нашим данным высокой активностью в реакции разложения $N_2O$ в области температур (200-300°C) обладают замещенные Co – шпинели $Ni_{0.1}Co_{2.9}O_4$ (NK) и $Mg_{0.1}Co_{2.9}O_4$ (MK), модифицированные 1%$Ce^+$ [2]. Одним из способов получения гранулированных катализаторов является нанесение активного компонента на носители, при этом носитель может оказывать как положительное, так и отрицательное влияние на активность. Поэтому для модельных систем активный компонент - носитель было исследовано влияние природы носителя на активность катализаторов: 1%Cs/$Ni_{0.1}Co_{2.9}O_4$/носитель и 1%Cs/$Mg_{0.1}Co_{2.9}O_4$/носитель, в реакции низкотемпературного разложения закиси азота. В качестве возможных носителей для приготовления катализаторов, были использованы оксиды $\alpha$-$Al_2O_3$, $CeO_2$, $TiO_2$ и $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$. Было показано, что лучшей активностью в реакции разложения $N_2O$ характеризуются катализаторы, приготовленные на основе $\alpha$-$Al_2O_3$ в сравнении с $CeO_2$, $TiO_2$ и $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$, не смотря на меньшую удельную поверхность этого носителя.

С учетом полученных данных для приготовления нанесенных катализаторов использовали гранулированный корундовый носитель с характеристиками: $S_{уд}$=9м$^2$/г, $V_{пор}$=0,37см$^3$/г, разработанный в институте катализа. Нанесение активных компонентов проводили методом пропитки из совместных растворов азотнокислых солей: Ni/Mg, Co и Cs. В растворы дополнительно добавляли лимонную кислоту и этиленгликоль. Общее содержание активных компонентов в катализаторах варьировалось в интервале 5 - 15 мас % относительно носителя.

Образцы исследованы методами РФА, БЭТ и ТПВ. Каталитическую активность и кинетические оценки определяли с помощью проточной установки оснащенной ИК – спектрометром. Показано, что увеличение содержания активных компонентов: $Ni_{0.1}Co_{2.9}O_4$ и $Mg_{0.1}Co_{2.9}O_4$, приводит к снижению температуры восстановления активного компонента в процессе его ТПВ во всех областях, что хорошо согласуется с каталитической активностью приготовленных нанесенных катализаторов в реакции разложения $N_2O$ в отсутствии

ингибиторов (рис. 1a.). В присутствии ингибиторов ($O_2$ и $H_2O$) активность 15% $NK/Al_2O_3$ при разных временах контакта сохраняется, и катализатор работает более стабильно (рис. 1b.)

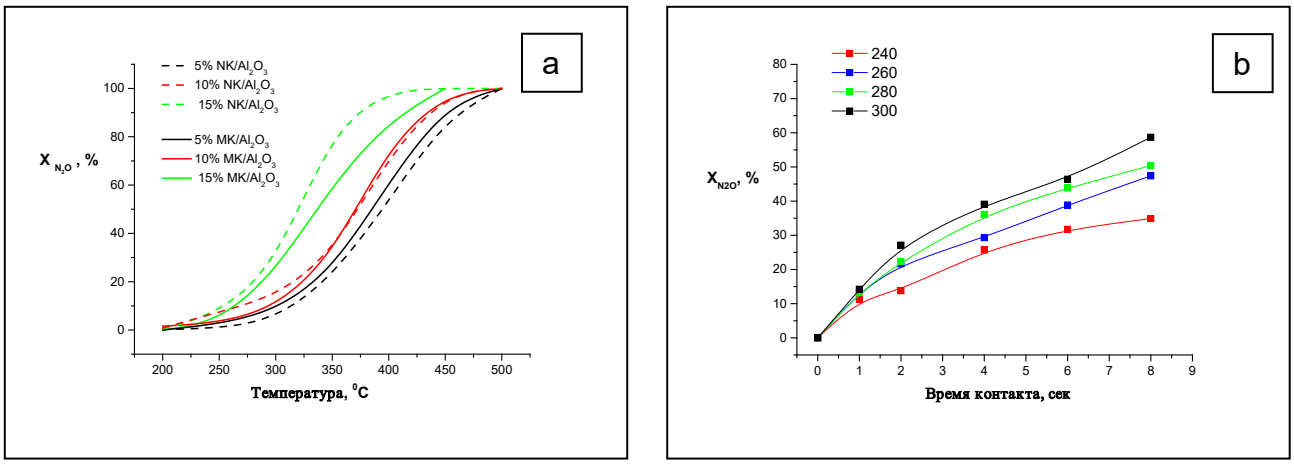



*Рис.1. Каталитическая активность образцов: (a) -* МК *и NK на носителе* $\alpha$-$Al_2O_3$, *в смеси 0.15%$N_2O$ в He, время контакта 4сек;* (b) - *15%$NK/Al_2O_3$ в* смеси 0.15%$N_2O$+3.6%$O_2$+3%$H_2O$ в He, время контакта 0 - 8 сек.

Таким образом, образец катализатора 1%$Cs/Ni_{0.1}Co_{2.9}O_4/\alpha$-$Al_2O_3$ может быть перспективным для использования в качестве катализатора второго слоя для разложения закиси азота в условиях реактора СКВ (после катализатора СКВ, при низких температурах 240-300°C и в присутствии ингибиторов ($H_2O$ и $O_2$) .

**Благодарности:** Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН, проект АААА-А21-121011490008-3.

**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] Исупова Л.А., Иванова Ю.А.// Кинетика и катализ. 2019. Т.60. №6. С.725-740.

## УД-II-7

# Влияние Mo и W на каталитическую активность самоорганизующихся Ni-катализаторов при разложении трихлорэтилена

Потылицына А.Р.[1,2], Бауман Ю.И.[2], Мишаков И.В.[1,2], Тарасенко М.С.[3], Серкова А.Н.[1], Плюснин П.Е.[2,3], Шубин Ю.В.[2,3], Ведягин А.А.[1]

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

*2 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*

*3 – Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск, Россия*

*arina231299@mail.ru*

Хлорорганические соединения (ХОС) повсеместно применяются в промышленности, сельском хозяйстве и фармацевтике [1]. В частности, трихлорэтилен (ТХЭ) используется для обезжиривания и холодной очистки металлических изделий; как растворитель для активных ингредиентов инсектицидов и фунгицидов, восков, жиров, смол и масел; как ингаляционное средство для наркоза и анестезии в медицине и др. [2]. К сожалению, при производстве этих соединений образуется значительное количество токсичных отходов, представляющих опасность для окружающей среды и человека.

Утилизация многокомпонентных отходов на основе ХОС по-прежнему составляет большую трудность. Одним из наиболее перспективных методов переработки ХОС является их каталитическое разложение с образованием углеродных наноструктурированных волокон (УНВ) [3]. Данный метод позволяет перерабатывать опасные отходы в ценный углеродный наноматериал (УНМ) и HCl, который можно использовать повторно в синтезе ХОС.

Для разложения ХОС с получением УНМ обычно используют катализаторы на основе никеля, поскольку данный металл наиболее устойчив к хлорированию по сравнению с другими металлами (Fe, Co), активными в синтезе углеродных наноматериалов [4]. В основе предлагаемого метода переработки лежит процесс управляемой углеродной эрозии (УЭ) массивных сплавов Ni-M, приводящий к их быстрой дезинтеграции. В результате фрагментации сплавов самопроизвольно формируются активные частицы, на которых в дальнейшем осуществляется процесс каталитического разложения ХОС и рост углеродных нитей [5]. Ранее было установлено, что введение добавок (Mo, W, Pd и др.) в состав катализатора может приводить к существенному увеличению каталитической активности и стабильности сплава Ni-M. На примере разложения 1,2-дихлорэтана было показано, что добавка Mo (до 10 мас.%) способствует увеличению производительности катализатора почти в 2 раза по сравнению с чистым никелем [5].

В настоящей работе была синтезирована серия микродисперсных сплавов на основе никеля (Ni-Mo и Ni-W). Для синтеза использовали метод соосаждения предшественников Ni, Mo и W, с последующим восстановлением в атмосфере водорода при 800°C. По данным РФА, полученные образцы Ni-M представляли собой однофазные твёрдые растворы (сплавы) на основе ГЦК-решётки никеля. Полученные сплавы были использованы в качестве предшественников катализатора для разложения ТХЭ с получением УНМ. Кинетику процесса исследовали в проточной гравиметрической установке, оснащённой весами Мак-Бена, что позволяло фиксировать прирост массы образца в режиме реального времени. Структурные

особенности и текстурные параметры углеродного материала были изучены с помощью методов ПЭМ, РЭМ и низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ). Характерные снимки РЭМ углеродного продукта, полученного в результате каталитического разложения ТХЭ при различных температурах, приведены на Рис. 1.

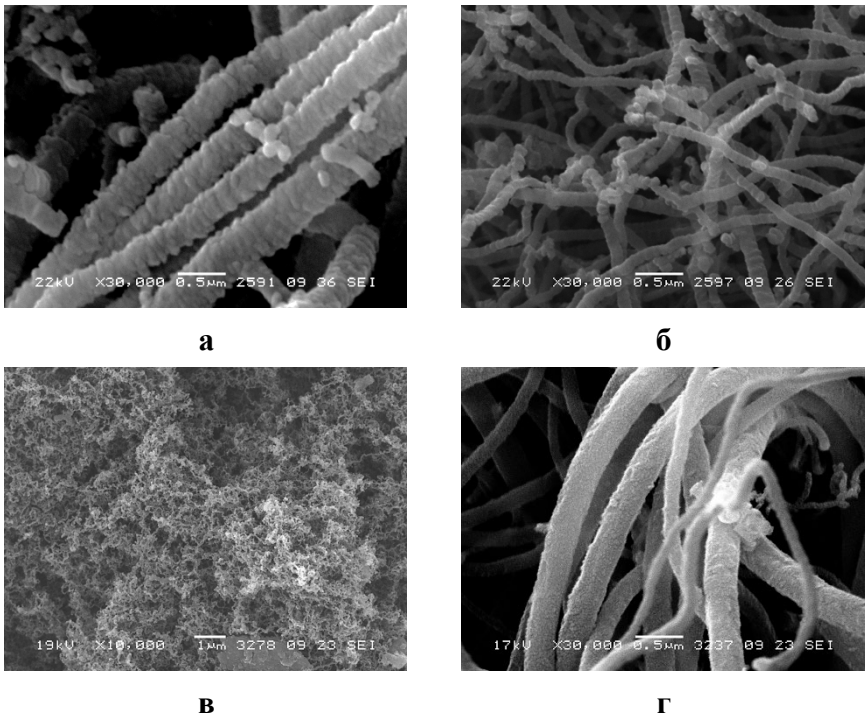



*Рис. 1. Снимки РЭМ углеродного наноматериала, полученного в результате разложения смеси $C_2HCl_3/H_2/Ar$ на Ni-катализаторе при различной температуре: (а) – 500°C; (б) – 550°C; (в) – 600°C; (г) – 620°C.*

В докладе будут представлены результаты сравнительного исследования активности чистого Ni и сплавов $Ni_{1-x}Mo_x$ и $Ni_{1-x}W_x$ в реакции разложения ТХЭ с получением УНМ. Будет обсуждено влияние добавки Mo и W на характер протекания углеродной эрозии сплавов, процесс формирования активных частиц роста УНМ, кинетические характеристики процесса, выход углеродного продута, а также структуру и текстурные параметры углеродного материала.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-29-19053_мк.

**Литература:**

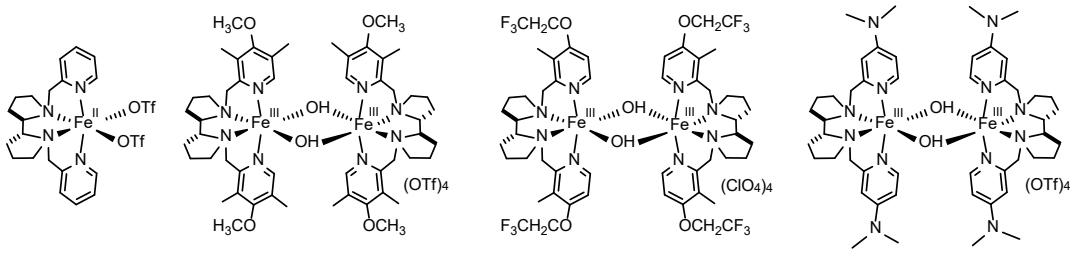
[1] M.L. Maia, L. Correia-Sá, S. Sousa // In book: Advances in Medicine and Biology. 2017. 115. С 175-221.
[2] П. П. Пурыгин, З.П. Белоусова // Основы Химической Токсикологии. Учебное пособие. 2004. С 28
[3] В. В. Чесноков, Р. А. Буянов, Н. А. Пахомов // Патент России. № 2093228. – 1997.
[4] И. В. Мишаков, Р. А. Буянов, В. В. Чесноков // Катализ в промышленности. 2002. 4. С 33.
[5] Y. I. Bauman, Y. V. Rudneva, I. V. Mishakov, P. E. Plyusnin // Heliyon. 2019. 5. e02428

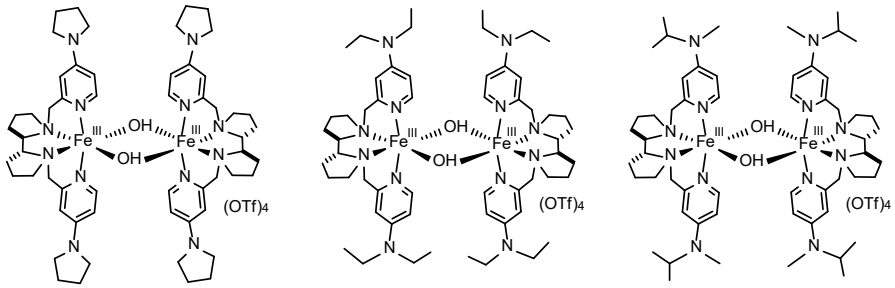
## УД-II-8

# Взаимосвязь между спиновым состоянием негемовых оксокомплексов железа(V) и энантиоселективностью каталитического эпоксидирования и региоселективностью гидроксилирования алифатических C–H групп

Зима А.М., Лякин О.Ю., Брыляков К.П., Талзи Е.П.
*Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*
*zima@catalysis.ru*

Селективное каталитическое C=C и C–H окисление полифункциональных соединений – сложная и актуальная задача современного органического синтеза. В природе регио- и стереоселективное окисление органических молекул в мягких условиях осуществляют железосодержащие ферменты-оксигеназы. Примеры синтетических каталитических систем, способных осуществлять подобные превращения с высокой эффективностью, очень ограничены. Одним из важных достижений в этой области было открытие комплекса железа(II) с хиральным лигандом PDP [Fe(PDP)$(OTf)_2$] **1**. На сегодняшний день каталитические системы Fe(PDP')/$H_2O_2$/RCOOH (Fe(PDP') – комплекс **1** или родственный комплекс железа, содержащий электронодонорные заместители в пиридиновых кольцах PDP-лиганда, RCOOH-карбоновая кислота) являются редким примером синтетических каталитических систем на основе комплексов железа, демонстрирующих принципиальную возможность препаративного энантиоселективного эпоксидирования алкенов и региоселективного гидроксилирования алканов [1, 2]. Заместители в пиридиновых кольцах лиганда PDP позволяют варьировать реакционную способность и селективность катализатора [3].




В последние годы достигнут значительный прогресс в понимании механизма процессов окисления, катализируемых негемовыми комплексами железа с аминопиридиновыми лигандами. На сегодняшний день является общепринятым, что ключевым интермедиатом процессов эпоксидирования и гидроксилирования выступают оксокомплексы железа в формальной степени окисления +5: LFe(V)=O [4, 5]. В то же время, факторы, отвечающие за особенности реакционной способности таких каталитических систем, изучены недостаточно,

и установление взаимосвязей между электронным строением и спиновым состоянием перферрильных интермедиатов, остается предметом экспериментальных и теоретических исследований.

В настоящей работе изучен ряд каталитических систем на основе биядерных хиральных комплексов железа(III) **2**-**7**, содержащих электронодонорные заместители в *пара*-положениях пиридиновых колец лиганда PDP. При взаимодействии с окислителем – пероксидом водорода – в присутствии уксусной кислоты (AA) комплексы **4**-**7**, содержащие наиболее сильные электронодонорные заместители, генерируют *высокоспиновые* ($S$ = 3/2) оксокомплексы железа(V) **4a**-**7a**, которые могут быть зарегистрированы методом ЭПР ($g_1$ = 4.30, $g_2$ = 3.69, $g_3$ = 1.96) при пониженных температурах (-40 °C и ниже). Напротив, каталитические системы на основе комплексов железа с более слабыми электронодонорными заместителями **2**,**3**/$H_2O_2$/AA, генерируют *низкоспиновые* ($S$ = 1/2) оксокомплексы железа(V), **2a** и **3a** ($g_1$ = 2,07, $g_2$ = 2,01, $g_3$ = 1,96).

Обнаружено, что и высокоспиновые, и низкоспиновые оксокомплексы железа(V) способны непосредственно эпоксидировать циклогексен. При этом низкоспиновые частицы **2a** и **3a** обладают большей реакционной способностью (реагируют при –85 … –70 °C), чем их высокоспиновые аналоги **4a**-**7a** (реагируют при –60 … –40 °C). Показано, что каталитические системы **4**-**7**/$H_2O_2$/RCOOH (RCOOH = уксусная или 2-этилгексановая кислота) демонстрируют значительно более высокую энантиоселективность в эпоксидировании ряда прохиральных олефинов по сравнению с системами **2**,**3**/$H_2O_2$/RCOOH, что, в соответствии с принципом Хэммонда-Леффлера, согласуется с меньшей реакционной способностью **4a**-**7a** по сравнению с **2a** и **3a**.

В отличие от процессов эпоксидирования, корреляций между селективностью процессов алифатического C–H окисления ряда модельных субстратов системами **2**-**7**/$H_2O_2$/RCOOH и спиновым состоянием активных частиц окисления выявлено не было. Обсуждаются возможные причины этого различия. Сделан вывод о ключевом влиянии стерических свойств хиральных лигандов на селективность катализаторов семейства Fe(PDP') в процессах селективного алифатического C–H окисления.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 17-13-01117.

**Литература:**

[1]Chen M.S., White M.C. A predictably selective aliphatic C–H oxidation reaction for complex molecule synthesis // Science. 2007. Vol. 318, № 5851. P. 783–787.
[2] Chen M.S., White M.C. Combined effects on selectivity in Fe-catalyzed methylene oxidation // Science. 2010. Vol. 327, № 5965. P. 566–571.
[3] Cussó O. et al. Asymmetric epoxidation with $H_2O_2$ by manipulating the electronic properties of non-heme iron catalysts // J. Am. Chem. Soc. 2013. Vol. 135, № 39. P. 14871–14878.
[4] White M.C., Zhao J. Aliphatic C–H oxidations for late-stage functionalization // J. Am. Chem. Soc. 2018. Vol. 140, № 43. P. 13988–14009.
[5] Lyakin O.Y., Bryliakov K.P., Talsi E.P. Non-heme oxoiron(V) intermediates in chemo-, regio- and stereoselective oxidation of organic substrates // Coord. Chem. Rev. 2019. Vol. 384. P. 126–139.

## УД-II-9

# Контроль стереоселективности в $SO_3H$-катализируемой реакции Принса-Риттера для синтеза 4-амидотетрагидропирановых соединений

Сидоренко А.Ю.[1], Ли-Жуланов Н.Л.[2], Mäki-Arvela P.[3], Кравцова А.В.[1], Peixoto A.F.[4], Freire C.[4], Волчо К.П.[2], Салахутдинов Н.Ф.[2], Агабеков В.Е.[1], Мурзин Д.Ю.[3]

*1 – Институт химии новых материалов НАН Беларуси, Минск, Беларусь*

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

*3 – Университет Або Академи, Турку, Финляндия*

*4 – Университет Порто, Порто, Португалия*

*Camphene@gmail.com*

Для получения амидов тетрагидропирановых соединений может быть использована тандемная реакция Принса-Риттера [1]. Известно, что ряд соединений, включающих тетрагидропирановый фрагмент проявляют биологическую активность [2]. В данной работе модельная реакция изопулегола, бензальдегида и ацетонитрила впервые была изучена в присутствии ряда гетерогенных катализаторов, включая функционализированы хлорсульфоновой кислотой (CSA) углеродные нанотрубки (CNT-CSA), монтмориллонит K10-CSA. Целевыми продуктами были амиды октагидро-2*H*-хромена в виде (*S*)- и (*R*)-диастереомеров (рис. 1а).

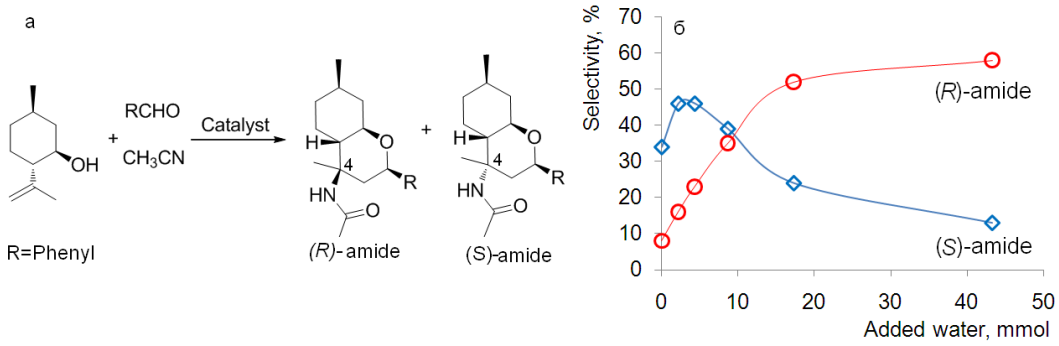



*Рис. 1. Схема реакции Принса-Риттера (а) и зависимость выхода продуктов от количества добавляемой воды в присутствии катализатора K10-CSA (б)*

Обнаружено сильное влияние добавки воды перед проведением реакции на выход стереоизомеров. Так, селективность по *R*-амиду резко увеличивалась с ростом количества воды, тогда как наибольший выход S-амида наблюдался при минимальной добавке $H_2O$ (рис. 1б). Экспериментальные данные и расчеты методом теории функционала плотности показали кинетический контроль образования *R*-амида октагидро-2*H*-хромена. В присутствии функционализированных углеродных нанотрубок (CNT-CSA) после добавления воды общий выход амидов при 30°C был выше (83%, *R*/*S* 5,1:1), чем на традиционных катализаторах (TfOH) при -25°C (62%).

**Благодарности**: Часть работы выполнена при финансовой поддержке БРФФИ (проект № X19PM-002) и РФФИ (проект № 19-53-04005 Бел_мол_а).

**Литература:**

[1] Sarmah B., Baishya G., Baruah R.K. // *RSC Adv*. 2014, Vol. 4. P. 22387–22397.

[2] Nazimova E., Pavlova A., Mikhalchenko O. [et. al.] *Med. Chem. Res*. 2016. Vol. 25. P. 1369 –1383.

## УД-II-10
## Гибридные AgAu@UiO-66 катализаторы для селективного окисления пропиленгликоля в молочную кислоту

Тен С., Торбина В.В., Светличный В.А., Водянкина О.В.
*Лаборатория каталитических исследований НИ ТГУ, Томск, Россия*
*Rip_richard@mail.ru*

Валоризация биовозобновляемого сырья является дорожной картой современной химии. Сырьем для производства ценных химических соединений может выступать биопропиленгликоль, получаемый при переработке глицерина. Каталитическое жидкофазное окисление пропиленгликоля (ПГ) является перспективным способом синтеза молочной кислоты, потребление которой в косметической и пищевой промышленностях, в производстве биоразлагаемых и биосовместимых материалов растёт с каждым годом. Жидкофазное окисление ПГ в молочную кислоту реализуется посредством двух параллельных процессов. Первый начинается с окисления первичной гидроксильной группы ПГ с образованием лактальдегида, который быстро окисляется до молочной кислоты. Второй начинается с окисления вторичной гидроксильной группы с образованием гидроксиацетона с последующим окислением его до пирувальдегида, который быстро превращается в молочную кислоту посредством внутримолекулярной реакции Канницарро. Окислительные стадии могут протекать на поверхности благородных металлов, а внутримолекулярная реакция Канницарро катализируется кислотными центрами Льюисовского типа.

Наночастицы (НЧ) Au показывают высокую активность в реакции окисления пропиленгликоля в молочную кислоту в щелочной среде, однако в нейтральной среде резко теряют свою активность [1]. Известным методом увеличения активности НЧ Au является добавление другого металла, например, серебра. Металлорганический координационный полимер UiO-66 (пористый терефталат циркония) обладает высокой площадью удельной поверхности и объемом пор, а также большим количеством доступных кислотных центров Льюиса. Использование UiO-66 в качестве носителя НЧ металлов позволяет создать активный катализатор, содержащий активные центры двух типов – редокс и кислотно-основные, что позволяет осуществить окислительную конверсию ПГ в молочную кислоту в нейтральной среде.

В настоящей работе исследовано влияние способа приготовления гибридных биметаллических катализаторов на их каталитические свойства в реакции селективного окисления припиленгликоля в молочную кислоту. Образцы AgAu@UiO-66 были синтезированы методом пропитки из двух растворителей [2]. Прекурсоры наночастиц Au и Ag наносились последовательно в прямом и обратном порядке при варьировании атомного соотношения. На рис. 1 представлены ЭСДО спектры AgAu@UiO-66 образцов с прямым и обратным порядком нанесения металлов, а также монометаллических образцов. Образцы с порядком нанесения AuAg имеют характеристические полосы поглощения обоих металлов, что говорит о формировании монометаллических частиц. Образцы с порядком нанесения

AgAu имеют только одну полосу поглощения (характерную для НЧ Au), что говорит о формировании структуры типа «ядро-оболочка».

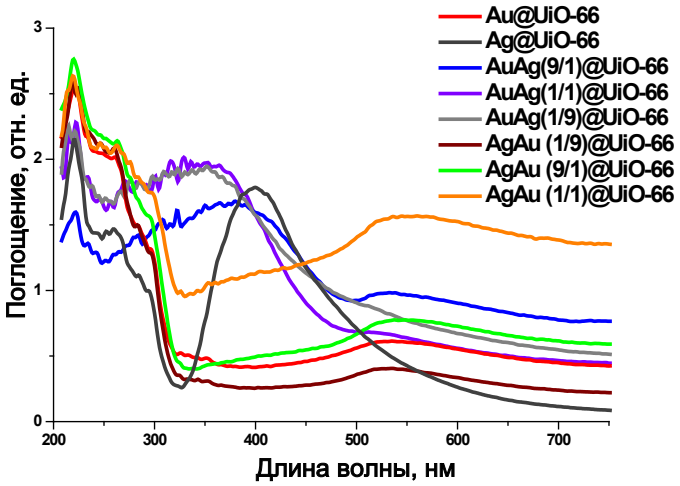



*Рис. 1. УФ-вид. ЭСДО спектры катализаторов AgAu@UiO-66 с прямым и обратным порядком нанесения металлов*

Дифрактограммы синтезированных катализаторов представлены на рис. 2. Рефлекс в области 2θ при 38,2 ° лежит между характеристическими рефлексами Ag (111) и Au (111), что связано с взаимодействием между частицами Au и Ag.

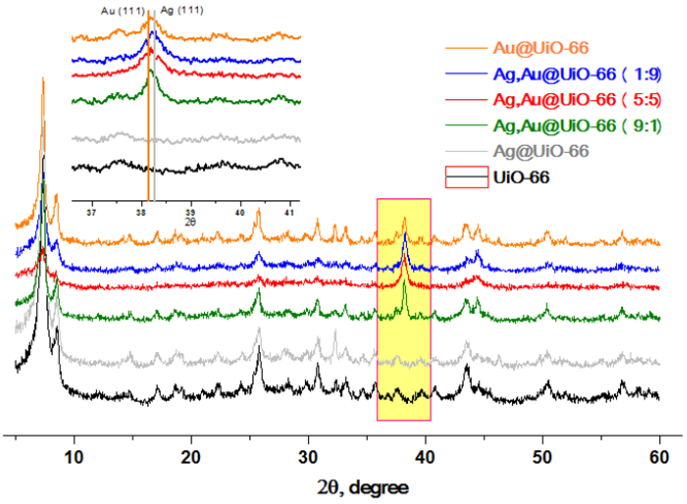



*Рис. 2. Дифрактограммы РФА катализаторов AgAu@UiO-66 с прямым порядком нанесения металлов*

AgAu@UiO-66 катализатор показал высокую селективность по отношению к молочной кислоте (до 80 %). В настоящей работе проведено сравнение активности AgAu@UiO-66 с биметаллическими AgAu НЧ, полученными методом лазерной абляции, в реакции окисления ПГ в щелочной и нейтральной средах, исследовано влияние соотношения Ag/Au, температуры реакции и давления $O_2$ на активность полученных катализаторов.

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

**Литература:**

[1] Timofeev K.L., Vodyankina O.V. // React. Chem. Engin. 2021. DOI : 10.1039/D0RE00352B
[2] Ten S. et al. // Materials. 2020. V. 13 (23), p. 5471

## УД-II-11

# Гетерогенные катализаторы окисления органических соединений на основе иммобилизованных на альгинатных микросферах оксидоредуктаз

Матвеева В.Г., Стадольникова П.Ю., Тихонов Б.Б., Сидоров А.И., Сульман М.Г.
*ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь, Россия*
*matveeva@science.tver.ru*

Природные полимеры (такие как альгинаты, хитозан, пектин) являются перспективными и широко используемыми носителями для получения гетерогенных биокатализаторов на основе ферментов класса оксидоредуктаз [1].К их достоинствам можно отнести их экологическую безопасность, способность к гелеобразованию и большую удельную площадь поверхности, на которой сконцентрированы функциональные группы с высокой реакционной способностью[2].Альгинат натрия - соль альгиновой кислоты, полисахарида бурых морских водорослей, построенная из остатков β-D-маннуроновой и α-L-гулуроновой кислот [3].Этот биополимер был использован для иммобилизации 2 ферментов класса оксидоредуктаз: пероксидазы хрена и глюкозооксидазы. Пероксидаза хрена – фермент, катализирующий окисление ароматических доноров пероксидом водорода [4].Глюкозооксидаза – фермент, катализирующий окисление β-D-глюкозы до D-глюконо-δ-лактона и $H_2O_2$ с использованием молекулярного кислорода в качестве акцептора электронов[5].

Для получения биокатализаторов использовался модифицированный метод внутреннего гелеобразования раствора альгината натрия, превращенного в эмульсию в растительном масле [6]. 0,08 г микрокристаллическогопорошка$CaCO_3$ добавляли в 20 мл 1,5% раствора альгината натрия (0,3 г в 20 мл воды) при постоянном перемешивании. Полученная суспензия диспергировалась в 40 мл подсолнечного масла, содержащего Span 80 (2% об.) и интенсивно перемешивалась в течение 2 минут. После эмульгирования в смесь добавлялось 30 мл подсолнечного масла, содержащего 2% (об.) Span 80 и 0,2 мл ледяной уксусной кислоты. Интенсивное перемешивание продолжалось в течение 10 минут. Далее в смесь добавляли 150 мл дистиллированной воды, и перемешивание продолжалось при меньшей интенсивности в течение 30 минут. Для отделения образовавшихся гелевых кальций-альгинатных шариков от масляной фазы добавляли 250 мл 0,05 М раствора хлорида кальция, содержащего 1% (об.) Tween 80. Полученные микросферы осаждали из масляной фазы, масло удаляли из системы путем декантации. Далее осадок альгинатных микросфер промывали 0,05 М раствора хлорида кальция, содержащего 1% (об.) Tween 80. Микрочастицы отмывали несколько раз с водой до полного удаления следов масла. Далее микросферы выдерживали 12 часов в растворе, содержащем карбодиимид и N-гидроксисукцинимид, промывали дистиллированной водой, выдерживали 1 час в растворе, содержащем фермент (пероксидазу хрена или глюкозооксидазу), снова промывали дистиллированной водой, фильтровали и хранили при температуре 3±1 °С до проведения экспериментов.

Активность иммобилизованной глюкозооксидазы проверяли в реакции окисления 2,2 М раствора D-глюкозы по количеству выделяющегося пероксида водорода, определяемому известным ранее методом [7]. Активность иммобилизованной пероксидазы хрена

определяли в реакции окисления о-дианизидинапероксидом водорода по фотометрированию образующегося окрашенного продукта при длине волны 460 нм на спектрофотометре СФ-2000 (ОКБ «Спектр»).

Была определена активность синтезированных гетерогенных биокатализаторов по сравнению с нативными ферментами: катализатор с пероксидазой хрена сохранил 25,6% активности; с глюкозооксидазой – 33,2%.

Определена операционная стабильность иммобилизованных биокатализаторов – катализатор на основе пероксидазы сохраняет 76,9% исходной активности к 10-му циклу использования; для глюкозооксидазы – 78,4%.

Выявлены оптимальные параметры процесса окисления о-дианизидина синтезированным биокатализатором: диапазон температур – 20-30ºС, pH – 6,0-7,0, концентрация субстрата – до 2 ммоль/л. Для биокатализатора на основе глюкозооксидазы: диапазон температур – 20-40ºС, pH – 6,0-7,0, концентрация субстрата – до 2 ммоль/л. Для обоих биокатализаторов несколько расширился диапазон оптимальных значений pH и температуры, по сравнению с нативными ферментами, что свидетельствует о стабилизации ферментов носителем и их более высокой устойчивости к ингибирующим воздействиям. Вместе с тем, использование биокатализатора на основе пероксидазы хрена осложняется большой степенью адсорбции образующихся окрашенных продуктов реакции окисления о-дианизидина на поверхности микросфер, наблюдаемой визуально. При этом возможна десорбция этих продуктов в реакционную среду при повторном использовании биокатализатора, что, во-первых, снижает точность определения кинетических параметров, во-вторых, существенно снижает экологичность процесса.

Экспериментально определено, что важнейшим параметром, влияющим на успешность иммобилизации пероксидазы и глюкозооксидазына альгинатныхмикросферах, является размер частиц. Оптимальный для использования в процессах окисления диаметр микросфер – не более 100 мкм. При увеличении размера больше этого значения происходит их агрегирование и образование крупных кластеров, которые также увеличивают неиспользуемый объем системы, что существенно снижает эффективность процесса, а также увеличивает сорбционную емкость носителя по отношению к образующимся продуктам реакции.

**Литература:**

[1] Tikhonov B., Sulman E., Stadol'nikova P., Sulman A., Golikova E., Sidorov A., Matveeva V. // Calalysis in Industry. 2019. Vol. 11. P. 251-263.
[2] Bilal M., Iqbal H. M. N. // International Journal of Biological Macromolecules. 2019. Vol. 130. P. 462-482.
[3] Asadi S., Eris S., Azizian S. // ACS Omega. 2018. Vol. 3(11). P. 15140–15148.
[4] VeitchN.C. // Phytochem. 2004. Vol. 65. P. 249–259.
[5] Bankar S.B., Bule M.V., Singhal R.S., Ananthanarayan L. // Biotech. Adv. 2009. Vol. 27. P. 489–501.
[6] Wang X., Zhu K.-X., Zhou H.-M. // Int. J. Mol. Sci. 2011. Vol. 12. P. 3042-3054.
[7] Тихонов Б.Б., Стадольникова П.Ю., Сидоров А.И., Сульман Э.М. // Сборник трудов девятой международной научной конференции «Химическая термодинамика и кинетика». Тверь. 2019.С. 336-337.

## УД-II-12
# Газофазное окислительное карбонилирование метана в уксусную кислоту в присутствии наноразмерных цеолитов

Голубев К.Б., Яшина О.В., Ежова Н.Н., Колесниченко Н.В.
*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия*
*konstantin.golubev@ips.ac.ru*

Уксусная кислота (УК) – один из важнейших промежуточных продуктов нефтехимической отрасли, используемый при производстве мономеров (винилацетат, ацетат целлюлозы, уксусный ангидрид, хлорангидрид, терефталевая кислота, хлоруксусная кислота и др.), необходимых для получения готовой продукции различного назначения (пластификаторы, стабилизаторы, волокна, пленки, клеи, красители, растворители, синтетические моющие средства и др.). Объем мирового производства УК в 2020 г. составил почти 19 млн. т. и, по прогнозам экспертов, к 2023 г. увеличится до 21,7 млн.т. [1]. Примерно 80% промышленных мощностей производства УК базируются на газовом сырье и используют многостадийную схему превращения природного газа в УК (паровой риформинг метана с получением синтез-газа и далее метанола с последующим карбонилированием в УК на гомогенных родиевых или иридиевых катализаторах, промотируемых иодсодержащими соединениями [2-5].

На протяжении последних десятилетий научное сообщество пытается упростить эту сложную схему превращения метана в УК, разрабатывая различные способы прямой окислительной конверсии метана в этот ценный продукт с использованием различных окислителей ($H_2SO_4$ [6], раствор $K_2S_2O_8$ в $CF_3COOH$ [7], $N_2O$ [8], $CO + O_2$ [9]). Поскольку процессы с применением дорогостоящих и токсичных реагентов и коррозионных реакционных сред не поддаются коммерциализации, для промышленности интерес могут представлять только способы окислительной конверсии метана кислородом воздуха и монооксидом углерода по реакции окислительного карбонилирования метана (1):

$$CH_4 + CO + ½O_2 \rightarrow CH_3COOH, \qquad \Delta G^0_{298K} = -204{,}6 \text{ кДж/моль} \qquad (1)$$

Исследование окислительного превращения метана в УК проводили при температурах 250-450 °С, давлении 6,5 МПа в и объемной скорости подачи смеси GHSV = 1250 $ч^{-1}$. В качестве исходной смеси газов использовали 67 %об. метана, 3 %об. кислорода, 15 %об. монооксида углерода, 15 %об. азота (сухая смесь) и 55 %об. метана, 3 %об. кислорода, 11 %об. монооксида углерода, 11 %об. азота, 20 %об. воды (влажная смесь). В качестве каталитических систем использовали MFI цеолиты CBV-30, CBV-80 и CBV-300 в Н-форме, отличающиеся величиной мольного соотношения ($SiO_2/Al_2O_3$) (33, 85 и 307 соответственно).

Повышение температуры в диапазоне 250-450 °С и присутствие в системе воды (влажная смесь) резко интенсифицируют образование УК, приводя к росту удельной производительности (ρ) от 0,3 до 32,6 мкмоль/($г_{кат}$·ч) (рис. 1). Напротив, эксперименты без подачи воды (сухая смесь) продемонстрировали гораздо более низкие показатели производительности по УК (0,03-0,18 мкмоль/($г_{кат}$·ч)). Причем, наибольшее значение удельной производительности соответствует температуре 350 °С. Значительный выход УК при подаче влажной смеси может быть связан с более низкой энергией десорбции продукта в присутствии водяного пара.

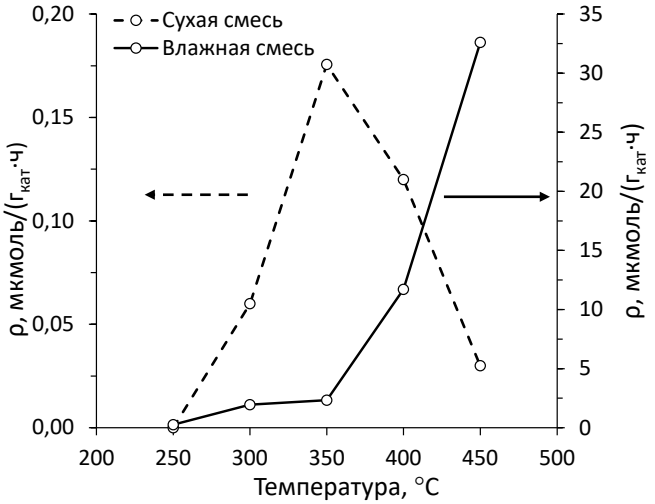



*Рис. 1 Зависимость удельной производительности образования УК (ρ) от температуры в случае подачи сухой (пунктирная линия) и влажной (сплошная линия) смесей (HCBV-30, P = 6,5 МПа, GHSV = 1250 $ч^{-1}$).*

Уменьшение $SiO_2/Al_2O_3$ цеолита от 307 до 33 приводит к росту скорости образования целевого продукта. Образец HCBV-30 демонстрирует наибольшую удельную производительность по УК (32,6 мкмоль/($г_{кат}$·ч)), по сравнению с HCBV-80 (27,0 мкмоль/($г_{кат}$·ч)) и HCBV-300 (23,5 мкмоль/($г_{кат}$·ч)). Повышенная активность HCBV-30 коррелирует с высокой кислотностью образца и в первую очередь с концентрацией БКЦ (таблица 1).

Таблица 1. Удельная производительность по УК на цеолитах с различным $SiO_2/Al_2O_3$ и их кислотные характеристики (влажная смесь, T = 450 °C, P = 6.5 МПа, GHSV = 1250 $ч^{-1}$).

| Образец | $SiO_2/Al_2O_3$ | Общее количество десорбир. $NH_3$, мкмоль/г | Концентрация БКЦ, мкмоль/г | ρ, мкмоль/($г_{кат}$·ч) |
|---|---|---|---|---|
| HCBV-30 | 33 | 1093 | 180 | 32,6 |
| HCBV-80 | 85 | 567 | 142 | 27,0 |
| HCBV-300 | 307 | 243 | 80 | 23,5 |

Впервые на MFI цеолитах исследована реакция газофазного окислительного карбонилирования метана, позволяющая в одну стадию получать УК, причем добавление в исходную газовую смесь паров воды приводит к резкому увеличению (на 2 порядка) выхода УК. Установлено, что образование УК протекает при участии кислотных центров исходного цеолита. Цеолиты, обладающие повышенной кислотностью, в первую очередь Бренстедовской кислотностью, благоприятствуют образованию целевого продукта.

**Благодарности:** Работа выполнена за счет средств Российского Научного Фонда (грант № 19-73-00254).

**Литература:**

[1] Z. Ren, Y. Lyu, X. Song, Y. Ding, Appl. Cat. A: Gen. 2020. V. 595. 117488.
[2] F. E. Paulik, A. Hershman, C. Coeur, W. R. Knox, J. F. Roth, US Patent 3769329, 1973.
[3] B. L. Smith, G. P. Torrence, A. Aguilo, J. S. Alder, US Patent 5001259, 1991.
[4] N. Yoneda, T. Minami, J. Weiszmann, B. Spehlmann, Stud. In Surf. Sci. and Cat. 1999. V. 121. P. 93-98.
[5] A. Haynes, P. M. Maitlis, G. E. Morris, G. J. Sunley, H. Adams, P. W. Badger, C. M. Bowers, D. B. Cook, P. I. P. Elliott, T. Ghaffar, H. Green, T. R. Griffin, M. Payne, J. M. Pearson, M. J. Taylor, P. W. Vickers, R. J. Watt, J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126(9). P. 2847-2861.
[6] R. Y. Periana, O. Mironov, D. Taube, G. Bhalla, C. J. Jones, Science. 2003. V. 301(5634). P. 814-818.
[7] A. Phan, A. U. Czaja, F. Gandara, C. B. Knobler, O. M. Yaghi, Inorg. Chem. 2011. V. 50(16). P. 7388-7390.
[8] Q. Yuan, Q. H. Zhang, Y. Wang, J. Cat. 2005. V. 233(1). P. 221-233.
[9] J. Shan, M. Li, L. F. Allard, S. Lee, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Nature*. 2017. V. 551(7682). P. 605-608.

## УД-II-13
# Перспективные бифункциональные Ru/C катализаторы переработки растительных полисахаридов в химические продукты на основе углеродного материала Сибунит

Сычев В.В.[1], Скрипников А.М.[1,2], Тарабанько Н.В.[1], Таран О.П.[1,2]
*1 – Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск*
*2 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*
*taran.op@icct.krasn.ru*

Полисахариды растительного происхождения (целлюлоза и гемицеллюлозы) - основные компоненты растительного сырья (до 80 масс.%), являются биологическими полимерами не растворимыми или слаборастворимыми в воде и растворителях. Вследствие этого традиционные каталитические методы переработки углеводородов малоприменимы для полисахаридов. Разработанные в 60-70-х годах прошлого века процессы гидротермальной деполимеризации растительного сырья в присутствии растворимых кислотных катализаторов (соляная, серная кислоты) не соответствуют современным требованиям по эффективности и экологической безопасности. Поэтому основная проблема и ключевой этап первичной переработки растительного сырья – перевод его в водорастворимую форму путем деполимеризации [1]. В результате деполимеризации целлюлозы в процессе её гидролиза получаются глюкоза, гидроксиметилфурфурол и левулиновая кислота; гемицеллюлоз – альдопентозы и фурфурол. Эти соединения принято называть базовыми молекулами (platform molecules) для производства альтернативных химических продуктов и компонентов топлив. Например, γ-валеролактон (ГВЛ) – химическое соединение, базовая молекула, обладающая огромным потенциалом (перспективный растворитель, сырье для производства биотоплива, биополимеров, находит применение в пищевой и фармацевтической промышленности) [2].

Одним из наиболее перспективных современных подходов к решению проблемы деполимеризации полисахаридов растительного происхождения считается разработка твердых кислотных катализаторов для гидротермального гидролиза. Такие катализаторы должны быть на основе устойчивых к воздействию гидротермальной среды мезопористых носителей [1]. Указанная особенность пористой структуры твердых катализаторов для переработки биополимеров имеет ключевое значение. Размер молекул субстратов и реакционная среда исключают возможность использования микропористых катализаторов.

Кроме кислотных твердые катализаторы могут содержать и металлические центры (Ru, Pt, Pd, Ni и пр.). Использование таких бифункциональных катализаторов позволяет проводить в одну стадию («one-pot» процессы), в которых гидролиз совмещен с другими превращениями образующихся молекул, в частности, гидрированием, гидрогенолизом моносахаридов и их производных. Преимуществом таких процессов является возможность получения ценных веществ непосредственно из полисахаридов, исключая технологические стадии выделения и очистки полупродуктов. Отметим, что в ряду указанных металлов Ru-содержащие катализаторы проявляют лучшие каталитические свойства в процессах восстановительных

превращений органических соединений в водных и водно-органических средах, в отличие от традиционных процессов переработки углеводородного сырья [3].

Цель данной работы - разработка основ целенаправленного дизайна бифункциональных катализаторов на основе графитоподобного мезопористого углеродного материла Сибунит, содержащих кислотные центры, а также наноразмерные частицы Ru для процессов гидролиза-гидрирования растительных полисахаридов в полиспирты в присутствии муравьиной кислоты, а также получения γ-валеролактона из левулиновой кислоты методом прямого гидрирования водородом. Особенность выбранного носителя состоит в его мезопористостой текстуре, гидротермальной устойчивости и наличии на поверхности кислородсодержащих функциональных групп, ответственных за распределение наночастиц Ru, и кислотные свойства катализатора.

Синтезированы наноструктурированные катализаторы, содержащие наночастицы рутения (0.5-3 масс. % Ru), закреплённые на исходном и окисленном влажным воздухом при разных температурах графитоподобном углеродном материале Сибунит-4. Катализаторы исследованы физико-химическими методами (ПЭМ, РФЭС, адсорбция $N_2$, $pH_{тнз}$) и испытаны в реакциях гидролиза-гидрирования растительных полисахаридов в полиспирты муравьиной кислотой и гидрирования левулиновой кислоты до γ-валеролактона водоводом.

Установлено, что на скорость реакций и селективность процессов оказывают влияние такие факторы, как выбранный растворитель, фракционный состав и кислотные свойства носителя. Наибольшая активность в процессе гидролиз-гидрирования полисахаридов наблюдается для катализаторов приготовленных на Сибуните окисленном при температуре 400-450 ºС, позволяющей получить на поверхности угля высокую концентрацию кислотных групп, но не разрушить носитель. Максимальная селективность процесса прямого гидрирования ЛК до ГВЛ в водной среде достигается при использовании катализаторов на необработанном углеродном носителе, обладающих слабощелочными значениями $pH_{тнз}$.

Катализаторы показали высокую активность и селективность в реакции прямого гидрирования левулиновой кислоты до γ-валеролактона (выход ГВЛ 98 мол. %, при 160 ºС, 1.2 МПа $H_2$) [4] и высокую производительность (15.9 г ГВЛ/г кат.) по сравнению с известными из литературы примерами [2]. Полученный катализатор может быть использован многократно без заметной потери активности и предложен для разработки промышленных процессов прямого гидрирования левулиновой кислоты до γ-валеролактона.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 21-73-20269 (синтез и исследование катализаторов, гидролиз-гидрирование полисахаридов) и РФФИ, проект 20-03-00636 (гидрирование левулиновой кислоты до ГВЛ).

**Литература:**

[1] Gromov N.V., Taran O.P., Parmon V.N. // Sustainable Catalysis for Biorefineries. 2018. P. 65-97.
[2] Таран О.П., Сычев В.В., Кузнецов Б.Н. // Катализ в промышленности. 2021. Т.21. С. 97-116.
[3] Michel C., Gallezot P. // ACS Catalysis. 2015. V.5. P. 4130-4132.
[4] Сычев В.В., Барышников С.В., Иванов И.П., Волочаев М.Н., Таран О. П. // Журнал СФУ. Химия. Т.14. С.5-20.

## УД-II-14

# Влияние состава активного компонента и носителя на физико-химические и каталитические свойства $Pd_xZn_{1-x}/Ti_{1-y}M_yO_{2\pm z}$ (M= Zr, Ce, Zn) в реакции селективного гидрирования тройной связи

Охлопкова Л.Б.[1], Керженцев М.А.[1], Исмагилов З.Р.[1,2]
*1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*
*2 – Институт углехимии и химического материаловедения Федерального исследовательского центра угля и углехимии СО РАН, Кемерово, Россия*
*mila65@catalysis.ru*

Селективное гидрирование тройной связи является важным классом химических реакций для производства фармацевтических препаратов и парфюмерной продукции. Эффективными каталитическими системами для этого процесса являются Pd- содержащие катализаторы на различных носителях. Недавние исследования проанализировали возможность использования интерметаллических наночастиц PdZn с электронными свойствами, отличными от свойств исходного металла Pd [1,2]. Для тонкого органического синтеза и фармацевтического производства внедрение микрокапиллярных реакторов с каталитическими покрытиями устраняет недостатки стехиометрического синтеза, то есть большое количество отходов (неорганических солей) и использование токсичных и экологически опасных агрессивных реагентов. Мультикристаллические оксидные покрытия на основе диоксида титана ($Ti_{1-y}M_yO_{2\pm z}$, M = Ce, Zr, Zn) имеет ряд преимуществ, а именно, повышенная механическая прочность, химическая и термическая устойчивость. Цель работы – выявление наиболее активного, селективного и стабильного палладий-содержащего каталитического покрытия на внутренней поверхности микрокапиллярного реактора на основе оксида титана в реакции гидрирования 2-метил-3-бутин-2-ола.

Синтезированы упорядоченные мезопористые модифицированные композиты $Pd_xZn_{1-x}/TiO_2$ и $Pd_{50}Zn_{50}/Ti_{1-y}M_yO_{2\pm z}$ методом самосборки, индуцированной испарением, с использованием изопропоксида титана, оксихлорида циркония, нитрата церия и ацетата цинка в качестве предшественников носителя, триблок-сополимера F127 в качестве темплата и коллоидных $Pd_xZn_{1-x}$ наночастиц в качестве предшественника активного компонента. Структура и текстура композитов и их термостабильность были систематически изучены методами РФА, ПЭМ и низкотемпературной адсорбции $N_2$. Каталитические покрытия с 1 вес.% $Pd_xZn_{1-x}/TiO_2$ (x= 1, 0.8, 0.5) и $Pd_{50}Zn_{50}/Ti_{1-y}M_yO_{2\pm z}$ (M = Ce, y = 0.05; Zr, y = 0.2, Zn, y= 0.2) были синтезированы на внутренней поверхности капиллярного реактора диаметром 0.53 мм и длиной 10 м. Покрытия были испытаны в селективном гидрировании 2-метил-3-бутин-2-ола (МБИ) при 333 K и 1 атм $H_2$. Кинетические параметры модели Ленгмюра – Хиншельвуда были рассчитаны с использованием программного обеспечения Матлаб.

Показано, что встраивание и восстановление биметаллических наночастиц привело к спеканию наночастиц и образованию сплава PdZn, который продемонстрировал более высокую селективность по 2-метил-3-бутен-2-олу (МБЕ). Выход продукта для покрытий на основе диоксида титана увеличивается в ряду: $Pd<Pd_{0.8}Zn_{0.2}<Pd_{0.5}Zn_{0.5}$. Увеличение содержания Zn увеличивает отношение констант адсорбции алкена и алкина. Установлено,

что присутствие циркония и церия в составе носителя приводит к повышению термической стабильности носителя и уменьшению спекания наночастиц после высокотемпературного восстановления. Активность и селективность зависят от состава носителя и длительности испытаний. Начальная активность увеличивается, а селективность уменьшается в ряду: $PdZn/Ti_{0.8}Zn_{0.2}O_{1.8}$> $PdZn/TiO_2$> $PdZn/Ti_{0.8}Zr_{0.2}O_2$> $PdZn/Ti_{0.95}Ce_{0.05}O_2$ (Рис. 1), что обусловлено увеличением отношения констант адсорбции алкена и алкина и увеличением константы скорости гидрирования алкена до алкана. Выявлены оптимальные составы носителя ($Ti_{0.8}Zn_{0.2}O_2$) и активного компонента ($Pd_{50}Zn_{50}$), обеспечивающие стабильную работу в течение 168 часов и высокий выход 2-метил-3-бутин-2-ола (97.2%) при 99% конверсии. $Pd_{50}Zn_{50}/Ti_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ покрытие был активным (1.1 $г_{МБЕ}/с/г_{Pd}$) и наиболее селективным по МБЕ (98.2%) при длительном испытании до 168 часов. Результаты демонстрируют, что покрытие из диоксида титана, допированного цинком, с внедренным наносплавом PdZn обладает на порядок более высокими активностью и селективностью по алкену по сравнению с промышленным катализатора Линдлара, и может быть эффективным катализатором для полугидрирования ацетиленовых спиртов в микрокапиллярном реакторе.

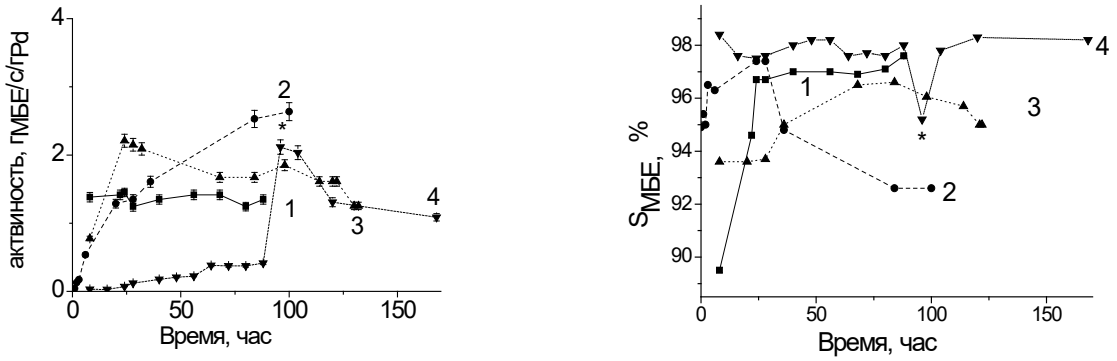



*Рис. 1. Влияние времени работы на активность (а) и селективность (б) при гидрировании МБИ на $PdZn/TiO_2$ (1), $PdZn/Ti_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ (2), $PdZn/Ti_{0.95}Ce_{0.05}O_2$ (3), и $PdZn/Ti_{0.8}Zn_{0.2}O_2$ (4). *- воздух, 293 К, 240 ч.*

**Благодарности:** Авторы выражают благодарность к.х.н. Ушакову В.А., к.х.н. Черепановой С.В., к.х.н. Герасимову Е.Ю., Ефименко Т.Я. и Краевской И.Л. за помощь в исследовании образцов физико-химическими методами. Работа выполнена при финансовой поддержке бюджетного проекта No. АААА-А17-117041710090-3 для Института катализа им. Борескова. СО РАН.

**Литература:**

[1] L.B. Okhlopkova, I.P. Prosvirin, M.A. Kerzhentsev, Z.R. Ismagilov // Chem. Eng. Process. - Process Intensif. 2020. V. 159. 108240. https://doi.org/10.1016/j.cep.2020.108240.
[2] L.B. Okhlopkova, S. V. Cherepanova, I.P. Prosvirin, M.A. Kerzhentsev, Z.R. Ismagilov // Appl. Catal. A. 2018. V. 549. P. 245–253.

## УД-II-15

# Нанесенные биметаллические наночастицы $CrO_x/Pd^0$ как новые эффективные катализаторы селективного гидрирования нитрилов и алкинов в мягких условиях

Редина Е.А.[1], Кириченко О.А.[1,2], Капустин Г.И., Чернова М.С.[1,3]

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

*2 – Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова РТУ МИРЭА, Москва, Россия*

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

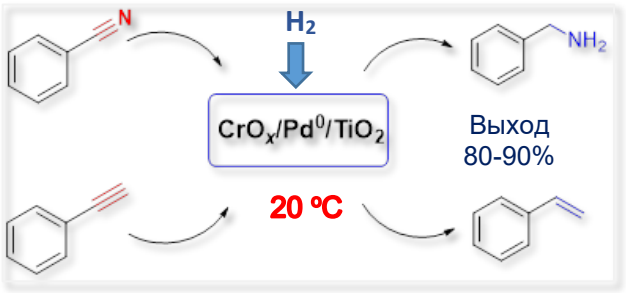
*redinalena@yandex.ru*

Продукты селективного восстановления нитрилов и алкинов – амины и алкены – находят широкое применение в лакокрасочной и полимерной промышленности, для синтеза фунгицидов сельскохозяйственного назначения, а также лекарственных препаратов. Несмотря на простоту и эффективность процессов каталитического гидрирования, гидрирование связи C≡N, C≡C сопряжено с рядом побочных процессов. Так, гидрирование нитрилов до первичного амина осложнено образованием также вторичных и третичных аминов; при этом для активации связи C≡N требуются жесткие условия. При гидрировании связи C≡C возникает сложность остановить реакцию на стадии селективного образования алкена [1,2]. Следует отметить, что на сегодняшний день для реализации процессов селективного гидрирования используют катализаторы на базе благородных металлов, однако достижение высокой селективности гидрирования нитрилов до первичных аминов, а также алкинов до алкенов остается нерешенной важной практической и фундаментальной задачей, над которой работают многие мировые научно-исследовательский центры и промышленные лаборатории.

В настоящей работе были разработаны новые катализаторы на базе биметаллических наночастиц $CrO_x/Pd^0$, нанесенных на $TiO_2$. Предложенные способы совместного и последовательного редокс-нанесения оксида хрома на поверхность наночастиц Pd позволили получить серию катализаторов с контролируемой селективностью для гидрирования нитрилов и алкинов [3,4]. Полученные катализаторы впервые позволили провести гидрирования бензонитрила до бензиламина с выходом, близким к количественному при комнатной температуре и атмосферном давлении водорода. Аналогично, в обычных условиях реализовано селективное гидрирование фенилацетилена до стирена с выходом более 80% при полной конверсии субстрата. При этом способ синтеза катализатора и количество нанесенного оксида хрома оказывали существенное влияние на активность катализаторов как в гидрировании нитрильной группы, так и связи C≡C.

Свойства биметаллических катализаторов, полученных с помощью редокс-осаждения CrOx на металлических наночастицах Pd, были изучено с использованием методов программируемого восстановления водородом (ТПВ-$H_2$), рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии (ПЭМ, СЭМ), результаты которых подтверждают наличие эффекта сильного взаимодействие между осажденными частицами $CrO_x$ и $Pd^0$.

## УД-II-15




**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 17-73-20282.

**Литература:**

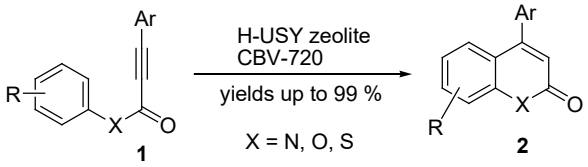
[1] D. B. Bagal, B. M. Bhanage // *Adv. Synth. Catal.* 2015, **357**, 883–900.
[2] C. Oger, L. Balas, T. Durand, J.-M. Galano // *Chem. Rev.* 2013, **113**, 1313–1350.
[3] O.A. Kirichenko, L.M. Kozlova, G.I. Kapustin, E.A. Redina. // 2020, *Russ. J. Phys. Chem.* **94,** 54–57
[4] E.A. Redina, O.A. Kirichenko, A.A. Greish, A.V. Kucherov, O.P. Tkachenko, G.I. Kapustin, I.V. Mishin, L.M. Kustov. // 2015, *Catal. Today*, **246**, 216–31.

# УД-II-16
# Кислотные цеолиты - катализаторы электрофильных реакций в органическом синтезе

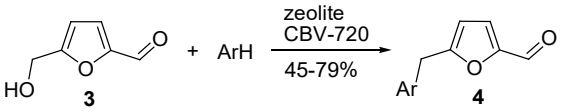
Васильев А.В.[1,2]
*1 – Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет, Санкт-Петербург, Россия*
*2 – Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*
*aleksvasil@mail.ru*

Кислотные цеолиты активно используются в органическом синтезе в качестве гетерогенных катализаторов в различных электрофильных превращениях [1-5]. В отличие от кислот Бренстеда и Льюиса, использование которых в промышленных процессах сопряжено с серьезными проблемами утилизации, цеолиты представляют собой экологически более приемлемые реагенты. Поэтому, цеолиты можно рассматривать как «зеленые» катализаторы в химии и технологии.

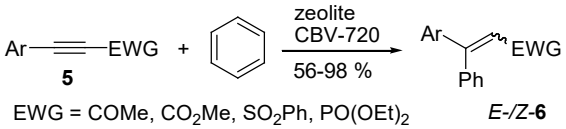
Цеолиты H-USY (CBV-720, CBV-500) являются эффективными катализаторами электрофильной циклизации разнообразных производных ацетиленкарбоновых кислот **1** в соединения рядов хинолинона **2** (X=N), кумарина **2** (X=O) и тиокумарина **2** (X=S).

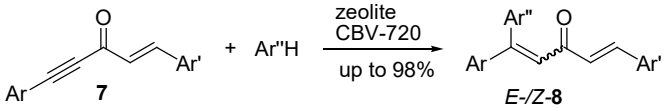



Под действием цеолитов в реакциях 5-гидроксиметилфурфурола (5-ГМФ) **3** с аренами образуются продукты региоселективного арилирования только по гидроксиметильной группе **4**, в отличие от суперкислоты Бренстеда $CF_3SO_3H$, в которой эта реакция идет по обоим группам 5-ГМФ альдегидной и гидроксиметильной.



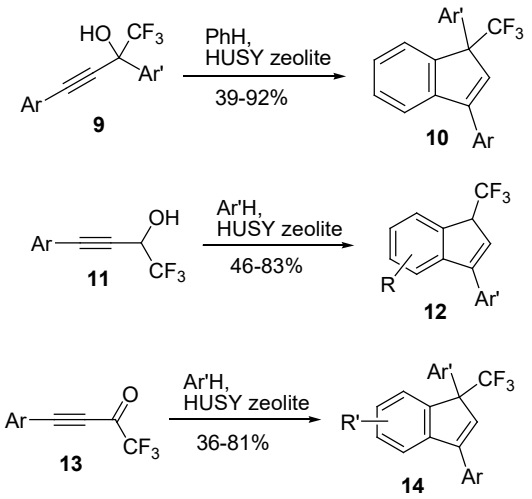

Цеолиты катализируют процессы гидроарилирования тройной связи углерод-углерод. Так, ацетиленовые производные **5** и **7** дают в соответствующих реакциях вещества **6** и **8**.



## УД-II-16

Катализируемые цеолитами взаимодействия различных фторорганических $CF_3$-замещенных спиртов **9**, **10** и кетонов **13** с аренами приводят к получению $CF_3$-инденов **10**, **12**, **14**, являющихся важными биологически активными препаратами.




Приведенные примеры электрофильных реакций с участием цеолитов показывают важность разработки этих каталитических превращений для органического синтеза.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 20-03-00074.

**Литература:**

[1] Zaitceva O.A., Beneteau V., Ryabukhin D.S., Louis B., Vasilyev A.V., Pale P. // ChemCatChem. 2020. V. 12. P. 326-333.
[2] Devleshova N.A., Lozovskiy S.V., Vasilyev A.V. // Tetrahedron. 2019. V. 75. P. 130517-130529.
[3] Aleksandrova M.I., Lozovskiy S.V., Saulnier S., Golovanov A.A., Boyarskaya I.A. Vasilyev A.V. // Org. Biomol. Chem. 2018. V. 16. P. 7891-7902.
[4] Ryabukhin D.S., Vasilyev A.V. //Mend. Comm. 2016. V. 26. P. 500-501.
[5] Ryabukhin D.S., Zakusilo D.N., Kompanets M.O., Tarakanov A.A., Boyarskaya I.A., Artamonova T.O., Khohodorkovskiy M.A., Opeida I.O., Vasilyev A.V. // Beilstein J. Org. Chem. 2016. V. 12. P. 2125-2135.

## УД-II-17
## Перспективы использования цеолитных катализаторов в синтезе базовых азот-гетероциклических соединений

Григорьева Н.Г., Куватова Р.З., Кутепов Б.И.
*Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа, Россия*
*ngg-ink@mail.ru*

Значительная часть выпускаемых в настоящее время лекарств создается на основе N-гетероциклических соединений - производных пиридина, хинолина, пирролидина, бензимидазола и др. Кроме синтеза фармацевтических субстанций, N-гетероциклические соединения востребованы в производстве агрохимикатов, мономеров, ингибиторов коррозии, ускорителей вулканизации каучука, красителей, электронных устройств.

Большинство разработанных способов синтеза базовых N-гетероциклов основаны на взаимодействии карбонильных соединений с аминами в присутствии кислот и оснований, что приводит к многостадийности, образованию смол, стоков, коррозии оборудования и низким выходам продуктов.

В связи с этим актуальным и важным является разработка экологически безопасных гетерогенно-каталитических способов синтеза N-гетероциклических соединений.

В докладе представлены результаты исследования каталитических свойств цеолитов различного структурного типа с микро- и иерархической пористой структурой в синтезе пиридинов и хинолинов реакциями циклоконденсации спиртов, карбонильных соединений с аминами/аммиаком.

Установлена высокая эффективность в указанных превращениях гранулированных иерархических цеолитных катализаторов. Так, селективность образования пиридина и его алкилпроизводных (3-пиколин, 3,5-диалкилпиридины) реакцией спиртов $C_2$-$C_5$ с формальдегидом и аммиаком в присутствии иерархических цеолитов Y и ZSM-5 достигает 63-95%. Реакцией ацетальдегида с аммиаком на указанных катализаторах получен 2-метил-5-этилпиридин с селективностью 95-98%. Анилин реагирует с альдегидами $C_3$-$C_5$ с образованием 2,3-диалкилхинолинов (селективность образования 57-67%). При взаимодействии анилина с глицерином образуются хинолин и метилхинолины, выход которых достигает 60-73%. Отметим, что синтез алкилпиридинов и хинолинов на микропористых цеолитах или невозможен или идет с более низким выходом.

Исследование стабильности действия иерархических цеолитных катализаторов показало, что время работы в их присутствии без потери активности и селективности в 4-5 раз выше, чем на микропористых цеолитах.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-3360009)

## УД-II-18
## Превращения изобутанола в полупродукты нефтехимии на цеолитсодержащих каталитических материалах, синтезированных гидротермально-микроволновым методом

Караваев А.А.[1], Локтев А.С.[1-3], Землянский П.В.[2], Дедов А.Г.[1-3]
*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*
*3 – Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия*
*aleksankarav@yandex.ru*

Перспективным продуктом, получаемым из возобновляемого сырья, является изобутанол. Это обусловлено достижениями в области биотехнологии коллектива исследователей лауреата Нобелевской премии проф. Ф. Арнольд. Им удалось создать микроорганизмы, которые при брожении углеводов образуют изобутиловый спирт с выходом до 100% от теоретического [1]. Промышленное производство изобутанола из продуктов переработки биомассы реализовано американской компанией Gevo [2]. Разработка каталитических процессов превращения изобутанола в продукты нефтехимии, такие, как олефины $C_2$-$C_4$ и арены, соответствует принципам «зеленой» химии и положениям Парижского соглашения по климату.

В настоящей работе исследованы превращения изобутанола с использованием катализаторов на основе цеолитов MFI. Цеолиты MFI синтезированы гидротермально-микроволновым методом, который позволяет в десятки раз сократить время синтеза [3]. Были синтезированы цеолиты с кремнеземным модулем 40, 60 и 136, как в натриевой, так и непосредственно в протонной форме. Промотирование цеолитов осуществляли методом полного влагопоглощения водного раствора, содержащего ионы цинка и хрома. Содержание металлов в промотированных катализаторах составило по 1% масс. Также был разработан новый метод синтеза в протонной форме микро-мезопористого композита HMFI/SiC [4,5].

Физико-химические свойства катализаторов изучали методами рентгеновской дифрактометрии, растровой электронной микроскопии, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, термопрограммированной десорбции аммиака.

Превращения изобутанола исследовали в обогреваемом проточном кварцевом реакторе с неподвижным слоем катализатора при атмосферном давлении. Показано, что все синтезированные катализаторы позволяют получать олефины $C_2$-$C_4$ и арены, преимущественно бензол-толуол-ксилольной фракции. В ряду непромотированных цеолитов высокий выход олефинов $C_2$-$C_4$ 64% масс. наблюдался на синтезированном непосредственно в протонной форме цеолите с кремнеземным модулем 60 (HMFI_60). При этом выход пропилена составил 30% масс., бутенов - 14%. На синтезированном новым способом непосредственно в протонной форме композите HMFI/SiC выход олефинов $C_2$-$C_4$ достигал 65% масс., при 70% содержании в них пропилена и бутенов. Совместное промотирование цинком

и хромом цеолитов с кремнеземным модулем 40 и 60 позволило достичь сравнительно высокого выхода ароматических углеводородов– 40% масс. При этом выход бензол-толуол-ксилольной фракции (БТК) составил 38-39% масс. Непромотированный композит HMFI/SiC показал выход аренов до 36 % масс. при высоком содержании бензол-толуол-ксилольной фракции – 90-95%.

Таким образом, синтезированные гидротермально-микроволновым методом катализаторы на основе цеолитных материалов являются перспективными катализаторами превращения изобутанола в ценные полупродукты нефтехимии – олефины $C_2$-$C_4$ и арены, преимущественно бензол-толуол-ксилольной фракции.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 20-03-00492 и в рамках государственного задания ИНХС РАН (конверсия изобутанола на катализаторе HMFI/SiC). Исследования катализаторов методом РЭМ проведены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

**Литература:**

[1] Bastian S., Liu X., Meyerowitz J.T., Snow C.D., Chen M.M.Y., Arnold F.H. Metabolic Engineering. 2011. V. 13. P.345-352.
[2] Gevo, US patent 8017375, 13.09.2011.
[3] Le T., Wang Q., Pan B., Ravindra A.V., Ju S., Peng J. // Microporous and Mesoporous Materials. 2019. V. 284. P. 476-485
[4] Дедов А.Г., Локтев А.С., Караваев А.А., Митиненко А.С., Исаева Е.А., Моисеев И.И. Способ получения композита на основе микропористого цеолита и карбида кремния. Патент №2725586. Опубл. 02.07.2020, бюл. №19
[5] Dedov A.G., Karavaev A.A., Loktev A.S., Mitinenko A.S., Cherednichenko K.A., Moiseev I.I. // Materials Letters. 2021. V. 290. 129497.

## УД-II-19
## Приготовление гетерогенных катализаторов на основе металл-органических каркасов (MOF) в условиях СВЧ-активации

Исаева В.И., Дейко Г.С., Глухов Л.М., Кустов Л.М.
*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия*
*veraisaeva2019@mail.ru*

Современный этап создания гибридных функциональных материалов связан с разработкой исследованием металл-органических каркасов (MOF). MOF по своей природе являются пористыми координационными полимерами, трехмерная структура которых образована катионами или малыми кластерами металлов и органическими линкерами. Матрицы MOF отличаются улучшенными текстурными и композиционными характеристиками по сравнению с традиционными носителями, такими как цеолиты и активированные угли [1,2]. Отмечается высокий потенциал метал-органических каркасов в адсорбции, хранении и разделении газов и жидкостей, детектировании химических соединений, катализе, биомедицине и других областях [3].

В качестве компонентов гетерогенных систем каталитических систем, MOF являются перспективными носителями активной фазы - наночастиц металлов (MNP). Высокая пористость и удельная поверхность, а также разнообразная структура пор металл-органических каркасов создают условия для распределения по размерам в узком диапазоне и высокой дисперсности наночастиц металлов, иммобилизованных в матрицах MOF. Ограничительный эффект металл-органических каркасов препятствует агломерации и дезактивации наночастиц металлов в каталитическом процессе, что способствует существенному улучшению активности и селективности гибридных наноматериалов MNP-MOF.

Использование наноразмерных носителей MOF является перспективным подходом для приготовления гетерогенных катализаторов благодаря возможным кооперативным эффектам между собственными превосходными композиционными и текстурными свойствами металл-органических каркасов и высокой внешней поверхностью формирующих их нанокристаллитов.

Совершенствование методов синтеза наноразмерных матриц MOF – носителей активной фазы существенно расширяет возможности их практического применения в области гетерогенного катализа. Перспективным направлением, развиваемым в нашей лаборатории, является приготовление наноматериалов MOF – носителей гетерогенных каталитических систем с использованием нетрадиционных энергосберегающих способов, прежде всего, в условиях СВЧ-активации реакционной массы. Применение СВЧ-излучения позволяет сократить время синтеза с десятков часов до минут, а также получить нанокристаллиты MOF с гомогенным распределением по размеру и форме. Ключевыми факторами, определяющими дисперсность и морфологию формируемых образцов металл-органических каркасов, является надлежащий подбор параметров процесса (температуры, мощности СВЧ-изучения и времени реакции) и композиционного фактора, прежде всего системы

растворителей. В рамках этой стратегии были разработаны методики приготовления наноматериалов MOF в условиях СВЧ-активации реакционной массы, реализующиеся при атмосферном давлении. С применением новых методик были получены образцы микропористых и мезопористых металл-органических каркасов различной топологии, структуры и состава, в том числе, ($NH_2$)-MIL-53(Al, Fe) и ($NH_2$)-MIL-101(Al, Fe), а также цеолитоподобные имидазолатные матрицы ZIF-8 и ZIF-67. Применение СВЧ-излучение позволяет приготовить носители MOF в виде малых нанокристаллов (50 - 300 нм) с гомогенным распределением по размеру и форме превосходными текстурными свойствами. Эти носители эффективно стабилизируют малые (2-4 нм) наночастицы Pt, Pd, Rh, Co, Au и Ag, включая биметаллические наноструктуры, равномерно распределенных в объеме металл-органической матрицы. Было выявлено, что средний размер внедренных MNP не зависит от природы носителя и вида металла.

Гетерогенные системы на основе наноразмерных матриц MOF, приготовленных в СВЧ-полях, были исследованы в практически важных превращениях, включая парциальное гидрирование полиненасыщенных соединений, синтез Фишера-Тропша, гидрирование $CO_2$, гидроформилирование и гидроаминирование алкинов. Показано, что наноматериалы MOF, содержащие внедренные MNP, отличаются улучшенной активностью, селективностью и стабильностью при проведении исследуемых каталитических процессов.

Примером успешного применения наноразмерных носителей активной фазы является проведение реакции гидроаминирования фенилацетилена анилином с применением золотосодержащих систем на основе металл-органических матриц ($NH_2$)-MIL-101(Al, Fe), полученных в СВЧ-полях. Было обнаружено, что приготовленные катализаторы отличаются активностью и селективностью в отношении целевого продукта - имина, сопоставимыми со свойствами гетерогенных систем, известными из мировой литературы. Улучшенные свойства катализаторов на основе наноматериалов MOF связано с равномерным распределением однородных активных центров, а также с благоприятными путями массопереноса в металл-органических матрицах с «короткими» порами, что способствует транспорту объемных молекул субстратов и продуктов реакции.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 20-63-46013 (приготовление каталитических систем) и РФФИ, проект № 19-53-45032 (исследование каталитических свойств синтезированных катализаторов и их физико-химическая характеризация).

**Литература:**

[1] Rowsell J.L.C., Yaghi O.M. // Microporous Mesoporous Materials. 2004. Vol. 73. P. 3-14.
[2] Férey G. // Chemistry Society Review. 2008. Vol. 37. P. 191-214.
[3] Corma A., Garcı´a H., Llabre´s i Xamena F. X. // Chem. Rev. 2010. Vol. 110. P. 4606-4655.

## УД-II-20
## Аэрозольный синтез однослойных углеродных нанотрубок

Хабушев Э.М.[1,2], Новиков И.В.[1,2], Яковлев В.Я.[1], Илатовский Д.А.[1],
Гольдт А.Е.[1], Красников Д.В.[1], Насибулин А.Г.[1,2]
*1 – Сколковский институт науки и технологии, Москва, Россия*
*2 – Aalto University, г. Эспоо, Финляндия*
*a.nasibulin@skoltech.ru*

Углеродные нанотрубки представляют собой уникальное семейство материалов, обладающих замечательными химическими и физическими свойствами. Получение углеродных нанотрубок относят к одному из важнейших достижений в области материаловедения за последние 50 лет [1]. Уникальные свойства пленок из однослойных углеродных нанотрубок, такие как высокая пористость и удельная поверхность, низкая плотность, высокое отношение оптического пропускания к поверхностному сопротивлению, высокая теплопроводность и химическая устойчивость, а также настраиваемые электронные свойства материала, открывают перспективы для широкого спектра применений.

Данная работа посвящена краткому обзору синтеза однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ) аэрозольным методом (частный случай движущегося слоя катализатора) химического осаждения из газовой фазы на поверхности катализатора [3-4]. Поскольку ОУНТ, синтезированные этим методом, практически не содержат аморфный углерод и другие нежелательные примеси, то продукт может быть использован непосредственно в том виде, в котором он покидает реактор. Важным преимуществом этого метода является возможность переноса ОУНТ с фильтра, на который ОУНТ осаждаются из газовой фазы, практически на любую поверхность, как при нагревании (термическое прессование), так и при комнатной температуре (метод сухого переноса). Дополнительные преимущества аэрозольного метода заключаются в возможности непрерывного определения качества УНТ при синтезе, контроля свойств ОУНТ, таких как диаметр и даже хиральность, и морфологии, например, получение пучков ОУНТ, скрученных в кольца или упорядоченно уложенных, а также отделение в газовой фазе индивидуальных ОУНТ от трубок, спутанных в пучки.

В работе показаны последние достижения в использовании аэрозольного катализатора для синтеза высококачественных ОУНТ [4-6] и представлены результаты, полученные с использованием методов машинного обучения [7,8], которые обеспечили значительный прогресс в использования пленок из ОУНТ, синтезированных аэрозольными методами в прозрачной, гибкой и эластичной электронике [9,10]. На рисунке 1 приведено сравнение, описанного сухого метода переноса с классической жидкостной технологией («мокрый метод»). «Сухой метод» - одностадийный, быстрый процесс, который не изменяет качество ОУНТ (ультразвук повреждает структуру, поверхностно-активные вещества невозможно полностью удалить), является масштабируем с помощью рулонной технологии и совместим с

чистыми зонами, что позволяет надеяться, что этот метод вскоре получит распространение в области синтеза и применений.

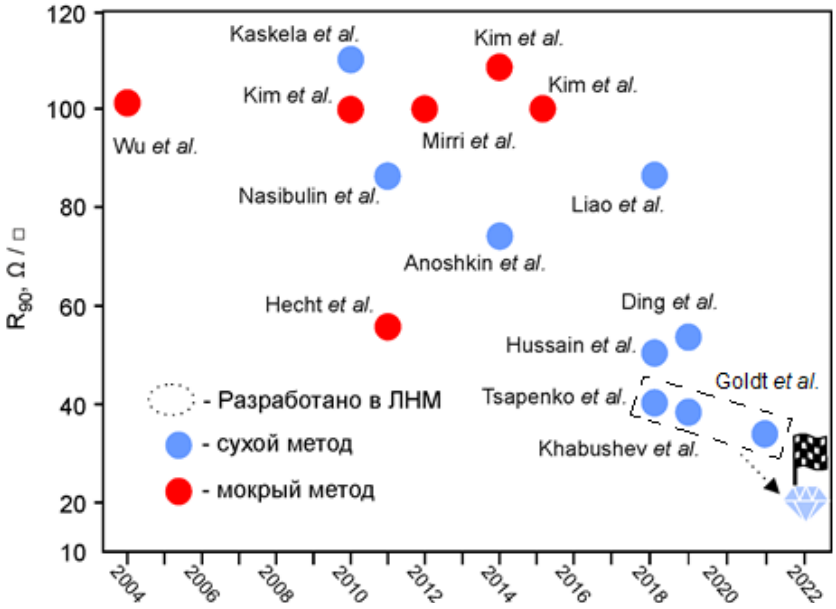



*Рис. 1. Сравнение эквивалентного (прозрачность 90% при 550 нм) поверхностного сопротивления пленок ОУНТ, полученных с помощью сухого и мокрого методов.*

**Благодарности:** Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-19-01787).

**Литература:**

[1] De Volder M.F.L., Tawfick, S.H., Baughman, R.H., Hart, A.J. // Science. 2013. **339**. 535-539.
[2] Nasibulin, A. G., Moisala, A., Brown, D. P, Jiang, H. and Kauppinen, E.I. // Chemical Physics Letters. 2005. **402**, 227-232.
[3] Moisala, A., Nasibulin, A. G., Brown, D. P., Jiang, H., Khriachtchev, L., and Kauppinen, E. I., **//** Chemical Engineering Science. 2006. **61**, 4393-4402.
[4] Iakovlev, V. Ya., Krasnikov, D. V., Khabushev, E. M., Alekseeva, A. A., Grebenko, A. K., Tsapenko, A. P., Zabelich, B.Yu., Kolodiazhnaia, J. V., Nasibulin, A. G. **//** *Chemical Engineering Journal.* 2020. **383**, 123073.
[5] Krasnikov, D. V., Zabelich, B. Yu., Iakovlev, V. Ya., Tsapenko, A. P., Romanov, S. A., Alekseeva, A. A., Grebenko, A. K., Nasibulin A. G. **//** *Chemical Engineering Journal.* 2019. **372**, 462-470.
[6] Eldar M. Khabushev, Julia V. Kolodiazhnaia, Dmitry V. Krasnikov, Albert G. Nasibulin **//** *Chemical Engineering Journal*. 2020 127475.
[7] Khabushev, E. M., Krasnikov, D. V., Zaremba, O., Tsapenko, A. P., Goldt, A .E., Nasibulin, A. G.// *Journal of Physical Chemistry Letters.* 2019. **10**, 21, 6962-6966.
[8] Vsevolod Ya. Iakovlev, Dmitry V. Krasnikov, Eldar M. Khabushev, Julia V. Kolodiazhnaia, Albert G. Nasibulin **//** *Carbon.* 2019. **153**, 100-103.
[9] Kopylova, D. S., Satco, D. A., Khabushev, E. M., Bubis, A. V., Krasnikov, D. V., Kallio, T., Nasibulin, A. G. // *Carbon.* 2020. **167**, 244-248.
[10] Rajanna, P. M., Meddeb, H., Sergeev, O., Tsapenko, A. P., Bereznev, S., Vehse, M., Volobujeva, O. Danilson, M., Lund, P. D., Nasibulin, A. G. (2019) **//** *Nano Energy* 104183.

## УД-II-21

# Проблемы устойчивости работы реактора с псевдоожиженным слоем для синтеза многослойных углеродных нанотрубок

Кузнецов В.Л.[1], Мосеенков С.И.[1], Заворин А.В.[1], Голубцов Г.В.[1], Гойдин В.В.[1], Рабинович О.С.[2], Малиновский А.И.[2], Лях М.Ю.[2]

*1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск*

*2 – Институт тепло- и массообмена НАН Беларуси, Минск, Республика Беларусь*

*kuznet@catalysis.ru*

Важной научной и технологической проблемой является разработка непрерывных высокопроизводительных процессов, позволяющих получать многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ), которые в силу уникальности своих свойств (высокая механическая прочность в сочетании с высокой электро- и теплопроводностью) являются одними из ключевых компонентов бурно развивающихся нанотехнологий. Анализ различных вариантов аппаратурного оформления такого процесса позволяет выделить наиболее перспективную технологию псевдоожиженного (кипящего) слоя (ПС). Известные преимущества ПС – изотермичность, высокая удельная поверхность взаимодействия газа с твердыми частицами – обеспечивают высокую производительность синтеза УНТ, низкий уровень потребления энергии, а также высокую однородность состава продукта. Кроме того, ПС хорошо приспособлен для организации процесса в непрерывном режиме и для его автоматизации.

В то же время необходимо отметить, что, несмотря на определенный прогресс в понимании закономерностей роста отдельных нанотрубок и их синтеза в ПС в условиях резкого увеличения его объёма [1, 2], остаются нерешёнными ряд проблем, относящихся к организации непрерывного технологического процесса. Экспериментальные исследования (в том числе авторов проекта) выявили существенные особенности синтеза МУНТ в реакторах с ПС: (1) специфичность ПС с сильно изменяющимися в процессе синтеза размерами и плотностью частиц катализатора и растущих на них агломератов УНТ; (2) низкая теплопроводность образующихся первичных агломератов МУНТ, обусловленная их крайне низкой насыпной плотностью; (3), сложность обеспечениям изотермичности ПС. Очень важными являются вопросы согласования гидродинамических, температурных и массообменных условий в ПС с физико-химическими свойствами частиц катализатора, используемого в процессе, что может, в конечном счете, обеспечить получение УНТ с заданным набором свойств.

Одна из наиболее серьезных гидродинамических проблем состоит в трудности создания однородного псевдоожижения порошка наночастиц. Причина этой проблемы – сильное влияние когезии наночастиц на гидродинамику ПС. Вследствие малости размеров наночастиц, для них характерны очень большие значения отношения площади поверхности к объему. Это приводит к подавляющему преобладанию сил когезии между наночастицами над силами гравитации и гидродинамического сопротивления в газовом потоке [3]. Следствием является образование агломератов наночастиц. Фактически, при псевдоожижении таких порошков приходится иметь дело не с отдельными наночастицами, а с их агломератами. Первичные агломераты наночастиц также обладают сильной когезией друг к другу, что ведёт к их укрупнению. Образование и разрушение агломератов – динамический процесс. По мере роста агломератов нанотрубок роль поверхностного взаимодействия агломератов уменьшается и их конечный размер, и поведение состоящего из них ПС зависят от того, при каких условиях гидродинамические силы, разрушающие агломераты, уравновесят силы когезии [4]. При неблагоприятных условиях может произойти потеря однородности псевдоожижения, образование застойных зон, струй и фонтанов, приводящих к потере псевдоожиженным слоем своих основных технологических преимуществ.

## УД-II-21

В данной работе исследована взаимосвязь типа и морфологии дисперсных порошков катализаторов синтеза МУНТ с варьируемой плотностью активных Fe-Co частиц на поверхности носителей (на основе оксида алюминия и кальция), размером этих частиц, а также насыпной плотностью катализатора, определяющих размер первичных агломератов УНТ, растущих на отдельной частице катализатора. Были использованы три основных типа катализаторов: 30%Fe-Co/$Al_2O_3$; 40%Fe-Co/$Al_2O_3$ и 40%Fe-Co/CaO, которые обеспечивают получение МУНТ с варьируемыми средними диаметрами (7, 10 и 20 нм). Методами оптической, растровой и просвечивающей микроскопий исследована морфология исходных катализаторов и получаемых с их использованием МУНТ (в реакторах с неподвижным и псевдоожиженным слоями, T = 660-680 °C, газовая среда – $C_2H_4$ : Ar = 1:1). Кроме этого измерены истинная и насыпная плотности порошков, их удельная поверхность, проведен анализ распределения частиц порошков по размерам и их фрактальности. Текучесть порошков МУНТ оценивали с использованием порошкового реометра барабанного типа. Кроме этого для всех полученных порошков МУНТ измеряли угол естественного откоса.

С использованием указанного комплекса методов получены данные: о фрактальности частиц катализаторов и синтзированных с их использованием МУНТ, о распределении первичных агломератов и вторичных агломератов МУНТ, образующихся на разных стадиях процесса роста. Исследование текучести порошков динамическим методом позволили установить зависимости кумулятивной энергии лавин от времени между ними, а также измерить фрактальность динамического и стационарного слоя порошков. Эти данные использованы для оценки когезионных свойств порошков катализаторов и МУНТ. Установлены закономерности, связывающие свойства катализатора и механические характеристики агломератов углеродных нанотрубок, синтезированных с его использованием. Проведено сопоставление когезионных свойств получаемых на различных типах катализаторов с устойчивостью работы пилотного реактора ПС (внутренний диаметр 12 см) с производительностью до 10-12 кг МУНТ в сутки и определены требования для обеспечения его устойчивой работы.

В работе также проведено численное моделирование гидродинамического поведения порошка МУНТ в барабанном реометре и непосредственно в псевдоожиженном слое. Использован метод дискретных элементов CFD-DEM. Установленное соответствие между механические характеристики модельных частиц и экспериментальными данными по свойствам агломератов МУНТ позволило замкнуть причинно-следственную цепочку «свойства катализатора – свойства агломератов МУНТ – характеристики псевдоожиженного слоя МУНТ». В совокупности с экспериментальными результатами это даёт возможность сформулировать требования к катализаторам, обеспечивающие условия однородного псевдоожижения МУНТ.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-53-00031) и БРФФИ (проект № Т20Р-349).

**Литература:**

[1] O.S. Rabinovich, V. A. Borodulya, A. N. Blinova, V. L. Kuznetsov, A. I. Delidovich, D. V. Krasnikov. Simulation of transient processes of the catalytic synthesis of carbon nanotubes in a fluidized bed // Theor Found Chem Eng. – 2014. –V. 48. – No. 1. – Pp. 1-14.

[2] A. Tsytsenka (Blinova), V. Kuznetsov, S. Moseenkov, D. Krasnikov. A model for catalytic synthesis of carbon nanotubes in a fluidized-bed reactor: Effect of reaction heat // Chem. Eng. J., 2017. – V. 329. – P. 305-311.

[3] Wang Y., Cheng Y., Jin Y., H.T. Bi . On impacts of solid properties and operating conditions on the performance of gas-solid fluidization systems // Powder Technology. – 2007. – V. 172. – Pp. 167–176. (Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing, China.

[4] Valverde Millán, J.M. Fluidization of fine powders: cohesive versus dynamical aggregation // Springer. – 2012. – 134 p. (University of Seville, Spain)

## УД-II-22

# Сравнительный анализ методов синтеза N-функционализированных углеродных нановолокон с использованием самоорганизующихся катализаторов Ni-M

Кадцына А.С.[1,2], Мишаков И.В.[1,2], Бауман Ю.И.[1], Нецкина О.В.[1,2],
Серкова А.Н.[1], Кибис Л.С.[1], Ведягин А.А.[1]
*1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*
*2 – Новосибирский государственный университет, Россия*
*asned@catalysis.ru*

Углеродные наноматериалы (УНМ) вызывают значительный интерес исследователей, работающих в различных областях катализа и материаловедения. УНМ могут быть использованы в качестве носителей для катализаторов, адсорбентов и модифицирующих добавок в различных композитах. Неограниченные возможности физико-химической модификации следует отнести к главным преимуществам УНМ. Вариации условий синтеза позволяют с хорошей точностью настраивать как текстуру УНМ, так и химический состав поверхности. Контролируемый синтез наноструктурированных и функционализированных материалов открывает широкий спектр возможностей их практического применения [1].

Введение гетероатомов в структуру УНМ оказывает значительное влияние на взаимодействие между поверхностью углерода и нанесенным/адсорбированным компонентом. Функционализация азотом является наиболее распространенным способом модификации свойств катализаторов и адсорбентов на основе УНМ благодаря электронодонорным свойствам элемента и схожему с углеродом атомному радиусу [2].

Существует две стратегии получения углеродных материалов, содержащих азотистые включения: 1) *in situ* функционализация путем пиролиза азот- и углеродсодержащих предшественников; 2) пост-функционализация готового углеродного материала путем обработки азотсодержащими соединениями. Первый способ более прост в исполнении, в то время как второй подход позволяет более точно настраивать содержание и тип конфигурации гетероатомов в конечном материале.

В общем случае синтез сводится к пиролизу углеродсодержащего предшественника (например, этилена) в присутствии металлических катализаторов, индуцирующих рост УНМ. В наших ранних работах было показано, что углеродные нановолокна (УНВ) могут быть эффективно получены методом, основанном на самоорганизации сплавов Ni-M в ходе разложения углеродсодержащего предшественника в атмосфере водорода [3,4]. Под действием реакционной среды исходный сплав подвергается быстрой дезинтеграции, в результате чего образуются центры роста углеродных нитей.

Углеродные материалы, получаемые в результате *in situ* функционализации азотом по двухсубстратной схеме (этилен + ацетонитрил), имеют сегментированную структуру, в основе которой лежат графеновые пакеты разной плотности (рис. 1,2). Подобную морфологию имеют и нефункционализированные УНВ, полученные путем разложения этилена.

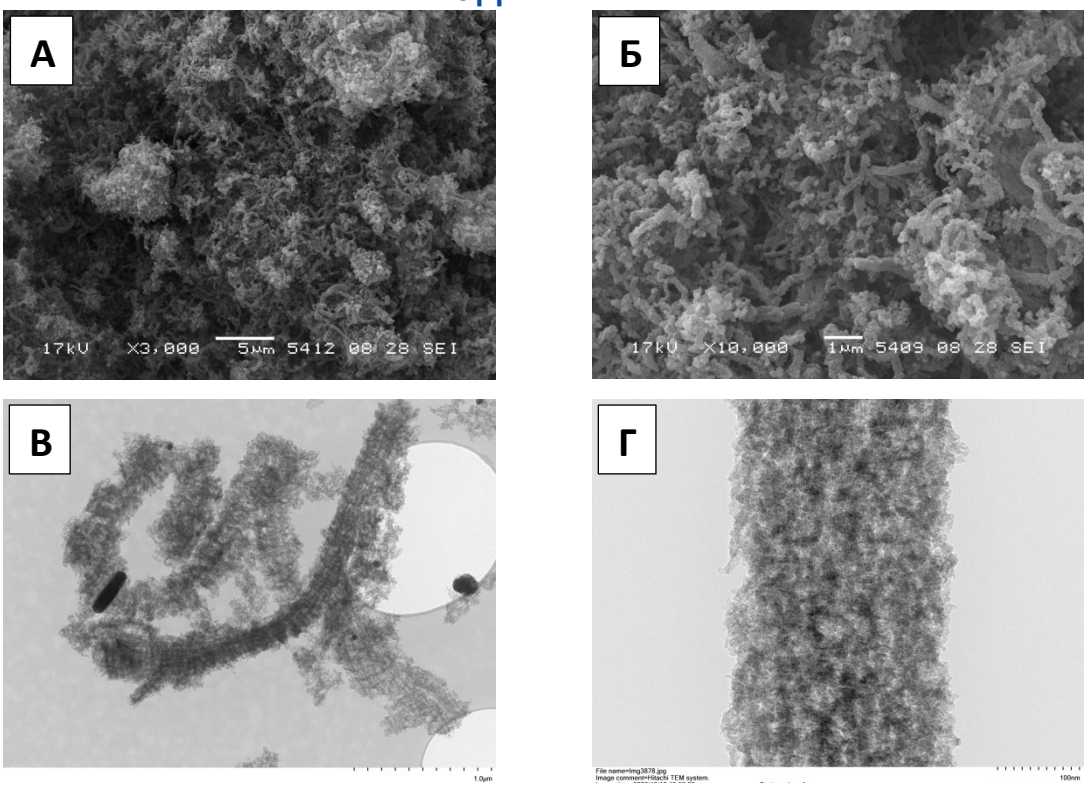



*Рис. 1. Микрофотографии РЭМ (а, б) и ПЭМ (в, г) образцов N-УНВ, полученных путем совместного разложения $CH_3CN$ и $C_2H_4$ на сплаве Ni-Cu при 550°C*

Благодаря развитой поверхности и «ажурной» структуре они в дальнейшем могут быть легко подвергнуты пост-функционализации азотом. Как правило, данная процедура включает в себя пропитку исходного материала азотсодержащим предшественником и последующую термическую обработку.

В данной работе будут представлены результаты исследования влияния азотсодержащего органического предшественника на свойства углеродных нановолокон, получаемых путем пост-функционализации. Помимо этого, будут сопоставлены две стратегии синтеза N-УНВ (пост- и in situ функционализации) с использованием катализаторов Ni-Cu и Ni-Mo, раскрыты их преимущества и недостатки. Особое внимание будет уделено таким характеристикам N-УНВ как содержание введенного азота, тип его конфигурации, а также морфология и текстура. Также в докладе будет обсуждена возможность использования функционализированных N-УНВ в качестве адсорбентов для очистки сточных вод от хлорзамещенных ароматических соединений на примере 1,2-дихлорбензола.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-29-19053-мк.

**Литература:**

[1] L. Liu et al, ChemCatChem. 7 (2015) 2765–2787.
[2] M. Li et al, Catalysis Science and Technology. 6 (2016) 3670–3693.
[3] Y.I. Bauman et al. Catal. Today. 293-294 (2017) 23–32.
[4] Y.I. Bauman et al. Catal. Today. 348 (2020) 102–110.

## УД-II-23
## Новые катализаторы и процессы переработки углеродсодержащего сырья

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

В настоящее время пересматривается концепция энергетического баланса в свете экологии и зеленой химии. В связи с этим, новое звучание приобретают процессы переработки углеродсодержащего сырья: пересматриваются традиционные схемные решения и создаются новые. Главным критерием является экологичность процесса, отсутствие канцерогенных выбросов и нейтральность по диоксиду углерода. В этой связи, пересматривается не только качество конечного продукта, но и сырьевая база. На передний план научного и социально-политического интереса выходят процессы получения водорода, конверсии диоксида углерода и переработки биомассы, в том числе бытовых отходов мегаполиса.

Разработка новых подходов для формирования каталитических систем указанных процессов является актуальной задачей как с точки зрения повышения технологической эффективности, так и с точки зрения принципов зеленой химии и сохранения окружающей среды. В ИНХС РАН начаты работы по созданию комплекса процессов переработки углеродсодержащего сырья с целью получения водорода и экологически чистых продуктов нефтехимии.

Проведен скрининг каталитических систем различной природы для получения водорода методом каталитического разложения метана как классических металл-содержащих нанесенных и осажденных, так и созданных по оригинальной методике композитных материалов. Синтезированные и изученны оригинальные композиты, содержащие никель или железо, полученные термическим разложением системы «нитрат металла – поливиниловый спирт», показали наибольшую активность в реакции получения водорода из метана (степень превращения метана до 33%). Комплексом физико-химических методов показано формирование наночастиц металлов. Активность указанных катализаторов в реакции разложения метана исследована в температурном диапазоне 500-900°C, без стадии предварительной восстановительной активации. Методом СЭМ показано формирование структурированного углерода - нанотрубок - на поверхности каталитической системы. Совместно с СамГТУ начаты работы по математическому моделированию процесса разложения метана на никель-углеродных материалах. Методом DFT была оптимизирована конфигурация возможного активного центра катализатора, состоящего из трех атомов никеля на подложке графита.

Начаты исследования по переработке растительной биомассы методом гидротермальной карбонизации в биоуголь с углеродной эффективностью не менее 90%. Установлено влияние состава сырья и условий его переработки на выход и состав образующегося биоугля. Показана принципиальная возможность получения синтетических жидких углеводородов термическим растворением биоугля и ожижением биоугля по методу Бергиуса. Показано, что биоуголь,

полученный методом гидротермальной карбонизации биомассы различной природы является не только сырьем для процессов прямого ожижения, но и компонентом высокоэффективных катализаторов процессов конверсии оксидов углерода. Получены катализаторы Fe – биоуголь, отличающиеся высокой производительностью в синтезе углеводородов из CO и $H_2$ по методу Фишера-Тропша (до 700 г/кгКт.ч).

Возможность снижения «углеродного следа» и увеличения эффективности высокотемпературного синтеза Фишера-Тропша была продемонстрирована путем введения в каталитическую железосодержащую систему магния и углерода. Такой подход позволяет осуществить перераспределение в продуктах реакции за счет увеличения селективности по кислородсодержащим соединениям и существенного снижения образования диоксида углерода.

## УД-II-24

# Каталитический синтез углеводородов из продуктов газификации гудрона и отходов переработки растительной биомассы

Салиев А.Н., Ильин В.Б., Нарочный Г.Б., Савостьянов А.А., Зубенко А.Ф., Яковенко Р.Е.
*Южно - Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, Новочеркасск, Россия*
*saliev.aleksei@yandex.ru*

Перед нефтеперерабатывающей промышленностью остро стоит задача эффективной переработки тяжелых нефтяных остатков (ТНО) таких как гудрон, тяжелые каталитические газойли, образующиеся после первичных и вторичных процессов переработки нефти. Переработка ТНО в котельное топливо и битумы ограничена уменьшением рынка производимой продукции, в результате ежегодно образуется около 90 млн. т отходов [1]. Другим, некондиционным, практически не используемым в настоящее время углеродсодержащим ресурсом являются отходы биомассы растительного происхождения; отходы лесозаготовок составляют около 80 млн. $м^3$ [2]. Из продуктов растениеводства только лузги подсолнечника (отход производства растительного масла) накапливается 1,8–3,2 млн. т в год [3].

Универсальным способом квалифицированного использования углеродсодержащих отходов (ТНО, биомасса) является их переработка в синтетические углеводороды, которая включает стадии совместной газификации смесей на основе ТНО и биомассы для получения синтез-газа (смесь CO и $H_2$) и каталитического синтеза углеводородов – полупродуктов для моторных топлив или сырья для нефтехимических производств.

Предложен способ решения проблемы газификации ТНО на примере гудрона, полученного из Западно-Сибирской нефти АО «Газпромнефть ОНПЗ» [4], в газификаторах со шнековой подачей, заключающийся в смешении гудрона с твердыми отходами переработки растительной биомассы. Установлено, что при смешении гудрона (10–20 %) с лузгой подсолнечника образуются легко транспортируемые смеси, которые сохраняют сыпучесть при температурах до 80 °C, что позволяет использовать их в качестве углеродсодержащего сырья в газификаторах прямого или обращённого типа.

Выполнен комплекс термодинамических расчётов по обоснованию технологических параметров стадии газификации гудрона, древесных опилок сосновых пород и лузги подсолнечника. Установлено, что химически связанный кислород растительной биомассы способствует увеличению степени газификации сырья и выходу генераторного газа. Показано, что для получения газа с повышенным содержанием водорода из этого сырья целесообразно проводить паровоздушную или парокислородную газификацию.

Термогравиметрические исследования смесей ТНО и биомассы в инертной и окислительной атмосферах с использованием синхронного термического анализатора STA 449 F5 (Netzsch, Германия) позволили определить влажность, количество летучих веществ, зольность и количество связанного углерода в сырье, температурные пределы и тепловые эффекты основных физико-химических и химических стадий процессов.

Технологические исследования процессов газификации выполнены с использованием лабораторной установки [5]. Результаты исследований согласуются с результатами термодинамических расчётов. Материально-тепловые балансы процесса газификации смесевых композиций твёрдых углеродсодержащих материалов рассчитаны с использованием программного обеспечение «Aspen Plus».

При паровоздушной газификации смеси древесных опилок и гудрона при 900 °С достигнута степень газификации 100 %. Использование в качестве источника кислорода воздуха не позволяет получить в продуктах газификации высокое содержание $CO+H_2$. Обогащение воздуха кислородом до 40 % интенсифицирует процесс и существенно уменьшает содержание инертных компонентов в генераторном газе.

Синтез-газ, соответствующий по составу генераторному газу, был использован для получения углеводородов в лабораторной установке (1–2 МПа, температуры 180–240 °С) в присутствии кобальтсодержащих катализаторов: классическом – $Co\text{-}Al_2O_3/SiO_2$ [6] и гибридном цеолитсодержащем – $Co\text{-}Al_2O_3/SiO_2/Al_2O_3/ZSM\text{-}5$ [5]. В первом случае в продуктах синтеза преимущественно находятся алканы нормального строения, селективность по $C_{5+}$ 70–85 %. В присутствии цеолитсодержащего катализатора содержание изоалканов достигает 30–50 %.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания № заявки 2019-0990.

**Литература:**

[1] Gorlov E.G., Shumovskii A.V., Krylova A.Y. // Solid Fuel Chemistry. 2019. V. 53. P. 362-368.
[2] Свиридов В.Г., Гудков А.Ю. //Актуальные направления научных исследований XXI века: Теория и практика. 2017.Т.5. №31. С. 372-376.
[3] Тунцев Д.В., Харьков В.В., Кузнецов М.Г. //Вестник Казанского ГАУ. 2019. Т.4. №56. С. 86-90.
[4] Соснин Г.А., Заикина О.О., Елецкий П.М., Яковлев В.А.// Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2018. Т.329. №12. С.145-154.
[5] Ларина М.В., Чистякова Н.С., Титоренко Д.В., Сулима С.И., Яковенко Р.Е., Таранушич В.А. // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки. 2020. №4. С.79-85.
[6] Il’in V.B., Narochnyi G.B., Zubenko A.F., Savost’yanov A.A., Yakovenko R.E. // Solid Fuel Chemistry. 2021. V.55. P. 54-61.

# УД-II-25
# Роль цеолитов в тепло- и массообмене в гранулированных многофункциональных катализаторах синтеза Фишера–Тропша на основе кобальта

Синева Л.В., Наливайко Е.О., Грязнов К.О., Мордкович В.З.
*ФГБНУ ТИСНУМ, Москва, Троицк, Россия*
*sinevalv@tisnum.ru*

Синтез Фишера–Тропша (СФТ) является основной стадией технологий получения жидких углеводородов из углерод-содержащего сырья, которые служат альтернативным источником компонентов высококачественных моторных топлив, что определяет актуальность работ по созданию новых высокопроизводительных катализаторов.

Поскольку СФТ является сильно экзотермическим процессом, повышаются требования к управлению процессом и контролю за температурой, а, следовательно, к организации тепломассообмена в каталитическом слое, в частности, в гранулах катализатора [1, 2].

Реализованные в промышленности технологии направлены на получение высокомолекулярных углеводородов для их последующего гидрокрекинга [1]. При этом СФТ проводят при низких нагрузках на катализатор и низких конверсиях, чтобы избежать перегревов, что приводит к ограничениям по производительности — не более 100 г$C_{5+}$/(л$_{кт}$·ч). Проблема теплоотвода может быть решена введением в катализатор теплопроводящей добавки, но проблема массопереноса при этом останется: высокомолекулярные продукты СФТ заполнят поверхность катализатора, снижая активность. В промышленных технологиях эту проблему решают периодической обработкой в токе водорода.

Однако другое решение — интенсификация массообмена *in situ* благодаря крекирующей способности цеолитов — представляется более технологичным. Цеолиты являются популярными компонентами катализаторов нефтепереработки, в частности, благодаря своей активности в крекинге углеводородов.

Целью работы являлось изучение взаимосвязи влияния различных цеолитов для интенсификации тепло- и массообмена в гранулах гранулированных многофункциональных кобальтовых катализаторов на показатели СФТ и состав продуктов синтеза.

Катализаторы, содержащие Co, цеолит в H-форме, теплопроводящую добавку и связующее были приготовлены смешением компонентов катализатора с последующей экструзией и термообработкой.

Каталитические свойства исследовались в синтезе Фишера–Тропша ($H_2$/CO = 2 (об.), 2 МПа, 170–260°C) и в превращении смеси жидких углеводородов (0,1 МПа, 170–260°C, вода). Для анализа исходных веществ и продуктов синтеза использовали газовую хроматографию.

В таблице 1 приведены составы исследованных катализаторов.

Введение цеолита в состав катализатора приводит к увеличению объема макропор, а металлического Al — коэффициента теплопроводности, причем чешуйчатый алюминий в большей степени повышает теплопроводность, чем сферический

Кроме того, введение теплопроводящей добавки в состав катализатора расширяет диапазон условий эксплуатации, причем повышение скорости газа в большинстве случаев приводит к росту производительности. Введение в состав катализатора цеолита приводит к

Таблица 1. Состав катализаторов на примере цеолита HBeta и их некоторые характеристики

| Название | Компоненты (мас. %) | | | | | Объем макропор, $см^3/г$ | Коэф. теплопр., Вт/(м·К) | Показатели СФТ при 3000/6000 $ч^{-1}$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Скелетный Co | Бемит | Цеолит HBeta* | Алюминий (теплопроводящая добавка) | | | | $К_{CO}$, % | Произв., г/(кг·ч) | Селект., % | Доля $С_{19+}$, мас.% |
| | | | | Пигменты | Сферы | | | | | | |
| 12R | 20 | 80 | 0 | 0 | 0 | 0,314 | 0,89 | 68/— | 154/— | 37/— | 9/— |
| 12RHB | 20 | 70 | 10 | 0 | 0 | 0,347 | 0,71 | 49/— | 120/— | 39/— | 0/— |
| 12Bсф | 20 | 30 | 0 | 0 | 50 | 0,204 | 1,61 | 61/64 | 151/242 | 48/43 | 9/7 |
| 12Bч | 20 | 30 | 0 | 50 | 0 | 0,552 | 4,99 | 68/62 | 304/426 | 50/46 | 9/6 |
| 12Eч | 20 | 20 | 10 | 50 | 0 | 0,583 | 3,75 | 72/44 | 396/312 | 56/44 | 2/1 |
| 12Eч-сф | 20 | 20 | 10 | 37,5 | 12,5 | 0,436 | 2,00 | 77/69 | 384/493 | 56/48 | 1/1 |
| | | | | | | | | | | | |

**аналогичные составы приготовлены и исследованы с фожазитом, морденитом и пентасилом*

снижению доли высокомолекулярных углеводородов. Совместное введение теплопроводящей добавки и цеолита приводит к дальнейшему увеличению производительности и повышению селективности образования углеводородов $С_{5+}$. Наблюдаемый синергетический эффект от сочетания цеолита и металлического алюминия объясняется интенсификацией одновременно тепло- и массообмена на поверхности гранул катализатора.

При сравнении содержания алюминия в отработавших катализаторах было обнаружено, что присутствие цеолита более, чем на порядок, снижает потери алюминия за время пребывания в гидротермальных условиях СФТ, что объясняется конкурентной адсорбцией углеводородов и воды на цеолите.

В работе также было изучено влияние типа цеолита на примере наиболее распространенных в нефтепереработке фожазита, морденита, пентасила и не так распространенного бета на свойства катализатора, что позволило установить более важную роль доступности бренстедовских кислотных центров по сравнению с их силой.

На основании полученных результатов предложен механизм СФТ в присутствии бифункциональных катализаторов: активные центры кобальта катализируют синтез углеводородов из CO и $H_2$, которые затем претерпевают превращения на кислотных центрах цеолитов в основном по карбкатионному механизму.

Предложенный механизм был подтвержден сравнительным исследованием вторичных превращений жидких углеводородов в присутствии Co и Co-цеолитного катализаторов.

**Благодарности:** Работа выполнена с применением оборудования Центра коллективного пользования ФГБНУ ТИСНУМ и при поддержке ООО ИНФРА.

**Литература:**

[1] Maitlis P.M., Klerk A. (Eds.) Greener Fischer–Tropsch Processes. Weinheim: Wiley–VCH, 2013. 372 pp.
[2] Fratalocchi L., Visconti C.G., Groppi G., Lietti L., Tronconi E. // Chem. Eng. J. 2018. V. 349. P. 829–837

## УД-II-26

# Регенерация *in situ* кобальтового катализатора селективного синтеза длинноцепочечных парафинов из CO и $H_2$

Соромотин В.Н., Демченко С.С., Хлиян Г.Т., Лавренов С.А., Яковенко Р.Е., Митченко С.А.
*ЮРГПУ (НПИ) им. М.И. Платова, Новочеркасск, Россия*
*Kilativ90@yandex.ru*

В современной химической промышленности подавляющее большинство процессов используют катализ, преимущественно гетерогенный. В идеальном случае гетерогенные катализаторы не изменяются в ходе химического процесса, однако ряд побочных реакций приводит к дезактивации этих материалов, что является серьезной проблемой. Синтез Фишера-Тропша (ФТ) – процесс превращения смеси газов (CO и $H_2$) в жидкие углеводороды с различной длиной цепи, использующий металлы VIII группы, как активные компоненты катализатора. Чаще всего используются кобальт и железо, однако кобальтовые катализаторы предпочтительнее для получения высокомолекулярных парафинов. Эти катализаторы дезактивируются в результате различных процессов – зауглероживания, агломерации частиц кобальта, заполнения пор катализатора тяжелыми восками и т.д. [1], что вынуждает периодически извлекать и регенерировать катализатор, а это затратно.

В настоящей работе, на ранее разработанном Co-$Al_2O_3$/$SiO_2$ катализаторе [2], предприняты попытки его регенерации *in situ*. Ранее было установлено [3], что в условиях процесса (6,0 МПа, $H_2$/CO=1,85, рециркуляция газа $К_ц$=2,2) основной причиной дезактивации являются диффузионные ограничения, вызванные блокировкой пор катализатора синтезированными тяжелыми восками.

В качестве способов регенерации катализатора выбраны следующие методы: 1) подача жидких углеводородов (УВ) в реактор синтеза для удаления высокомолекулярных парафинов с поверхности катализатора; 2) обогащение водородом исходной смеси синтез-газа (до $H_2$/CO=4) для смещения селективности в сторону образования короткоцепочечных УВ, способных удалять накопившиеся воски с активных центров; 3) подъем температуры синтеза ФТ, что также смещает распределение УВ в сторону более коротких цепей [4].

Подача жидких УВ (декана) не оказала положительного эффекта на активность катализатора, однако привела к небольшому росту селективности по $C_{5+}$. Изменение соотношения синтез-газа позволило реактивировать катализатор, однако, скорость дезактивации после возвращения к исходному соотношению была выше, и в итоге конверсия CO вернулась к первоначальной (рисунок 1а). Эксперимент разделен на 3 этапа по соотношению $H_2$/CO: I = 1,85, II = 4, III = 1,85. Рост селективности по метану на втором этапе, очевидно, обусловлен смещением селективности синтеза ФТ в сторону продуктов с короткой цепью, а также реакцией гидрогенолиза накопившихся УВ на поверхности катализатора.

Эксперимент с повышением температуры процесса (рисунок 1б) проводили в «изоконверсионных» условиях: конверсию CO поддерживали на уровне 80% постепенным повышением температуры синтеза. В таком режиме катализатор отработал 300 часов,

средняя селективность по углеводородам $C_{5+}$ составила ≈90%, а производительность 100 кг·$м_{кат}^{-3}$·$ч^{-1}$.

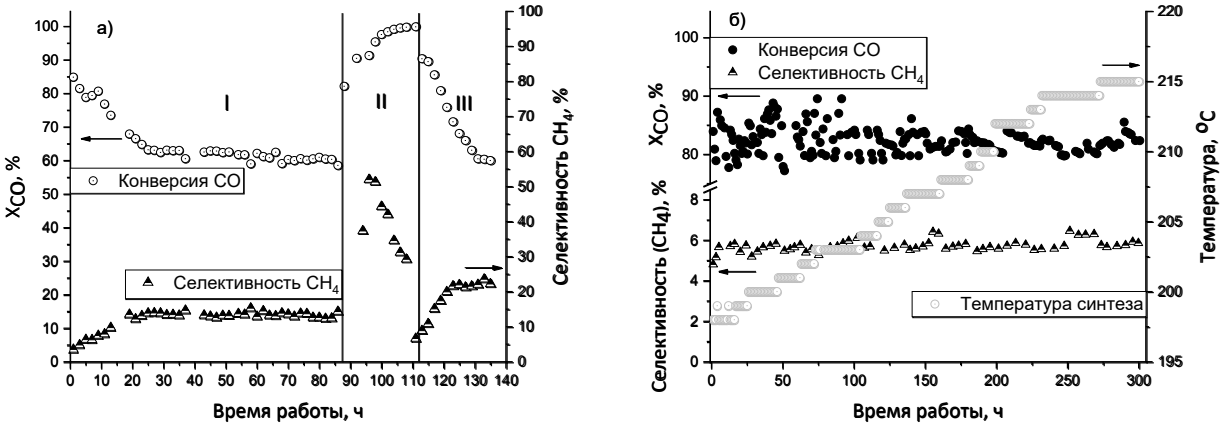



*Рис. 1. Конверсия CO и селективность по $CH_4$ от времени работы; а) изменение состава синтез-газа; б) подъем температуры для компенсации дезактивации катализатора.*

В результате эксперимента было установлено, что подача жидких УВ не решает проблему удаления высокомолекулярных парафинов с пор катализатора, однако оказывает положительное влияние на селективность по УВ $C_{5+}$. Изменение соотношения синтез-газа для гидрогенолиза УВ на поверхности катализатора позволяет вернуть конверсию CO на начальный уровень, однако последующие исследования нужно направить на поиск условий при которых катализатор не будет быстро дезактивироваться после регенерации. Повышение температуры синтеза для компенсации падения конверсии CO является очень успешным способом, однако высокие температуры процесса ФТ смещают селективность в сторону образования более коротких цепей.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке:
- РФФИ, проект № 20-33-90155\20 «Аспиранты»;
- Минобрнауки РФ в рамках государственного задания № заявки 2019-0990.

**Литература:**

[1] Pölmann F., Kern C., Röbler S., Jess A. Accumulation of liquid hydrocarbons in catalyst pores during cobalt-catalyzed Fischer-Tropsch synthesis // Catalysis Science & Technology. -- 2016. -- Т. 6. -- С. 6593-6604.
[2] Savost'yanov A. P., Yakovenko R. E., Narochniy G. B., Sulima S. I., Bakun V. G., Soromotin V. N., MItchenko S. A. Unexpected increase in C5 + selectivity at temperature rise in high pressure Fischer-Tropsch synthesis over Co-Al2O3/SiO2 catalyst // Catalysis Communications. -- 2017. -- Т. 99. -- С. 25-29.
[3] Savost'yanov A. P., Eliseev O. L., Yakovenko R. E., Narochniy G. B., Maslakov K. I., Zubkov I. N., Soromotin V. N., Kozakov A. T., Nicolskii A. V., Mitchenko S. A. Deactivation of Co-Al2O3/SiO2 Fischer–Trospch Synthesis Catalyst in Industrially Relevant Conditions // Catalysis Letters. -- 2020. -- Т. 150, № 7. -- С. 1932-1941.
[4] Rytter E., Tsakoumis N. E., Holmen A. On the selectivity to higher hydrocarbons in Co-based Fischer–Tropsch synthesis // Catalysis Today. -- 2016. -- Т. 261. -- С. 3-16.

## УД-II-27

# Функции компонентов и механизм каталитического действия сложных оксидных катализаторов MWMn/$SiO_2$ (M – щелочной металл) окислительной конденсации метана

Синев М.Ю., Лагунова Е.А., Гордиенко Ю.А., Фаттахова З.Т., Шашкин Д.П., Ломоносов В.И.
*ФИЦ ХФ РАН, 119991, ул. Косыгина, 4, Москва, Россия*
*mysinev@yandex.ru*

Окислительная конденсация метана (ОКМ) в $C_2$ углеводороды рассматривается как альтернативный процесс получения этилена на основе природного и попутного нефтяного газов, а также различных метан-содержащих технологических газовых смесей. Одним из факторов, сдерживающих разработку эффективной технологии на основе процесса ОКМ, является отсутствие достаточно эффективного и одновременно – долговечного катализатора. Среди многочисленных систем, обладающих каталитическими свойствами в отношении процесса ОКМ [1,2], наиболее эффективной является смешанный MWMn-оксид, нанесённый на кремнезём [3]. Несмотря на большое число работ по исследованию этой системы, до недавнего времени механизм её каталитического действия, а также роль отдельных компонентов оставались не до конца понятными [4].

Нами было подробно изучено формирование системы Na(K)WMn/$SiO_2$ в зависимости от соотношения компонентов и условий синтеза, а также её функционирование в различных режимах (стационарном, попеременном оксилительно-восстановительном). Использование ряда физико-химических методов – рентгенофазового анализа (РФА), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии *in situ*, сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионным анализом (СЭМ-EDX) – позволило выявить важные особенности механизма каталитического действия.

Показано (СЭМ-EDX), что ключевой особенностью данной каталитической системы является то, что в условиях катализа образуется расплав, содержащий все активные компоненты (щелочной металл, вольфрам, марганец) в котором протекает процесс

$$Mn^{3+} <=> Mn^{2+},$$

лежащий в основе оксилительно-восстановительного каталитического цикла.

Методами РФА *in situ* и *ex situ* (при резком охлаждении катализатора, работающего в условиях стационарного катализа при различном содержании кислорода в реакционной смеси) показано, что вольфрамат щелочного металла является основой активного расплава, в среде которого происходят основные превращения компонентов катализатора в каталитическом цикле. При этом окисленная форма катализатора, отвечающая за активацию метана в процессе ОКМ, содержит оксид $Mn_2O_3$, существующий только в присутствии кислорода в газовой фазе; восстановленная форма, отвечающая за активацию кислорода, содержит марганец в форме вольфрамата $MnWO_4$:

$$Mn_2O_3 \rightarrow \{Mn^{3+} + O^{2-} \text{ в расплаве } M_2WO_4\} + CH_4 \rightarrow MnWO_4 + [\text{продукты}]$$

$$MnWO_4 \rightarrow \{Mn^{2+} \text{ в расплаве } M_2WO_4\} + O_2 \rightarrow Mn_2O_3$$

Таким образом, хотя вольфрам в состоянии $W^{6+}$ непосредственно не участвует в оксилительно-восстановительном превращении, вольфрамат-ионы играют важную роль в создании активного расплава и в связывания восстановленной формы марганца.

Замена вольфрамата на аналоги (молибдат, ванадат), также способные образовывать легкоплавкие соли щелочных металлов и связывать ионы $Mn^{2+}$, приводит к резкому падению селективности ввиду гораздо более низкой энергии связи кислорода с ионами $Mo^{6+}$ и $V^{5+}$, в результате чего содержащие их системы активны в побочных процессах образования оксигенатов и глубокого окисления. При замене W на Nb происходит резкое падение активности ввиду тугоплавкости ниобатов щелочных металлов.

Анализ фазового состава при нагревании в различных газовых смесях, а также – химического состава и морфологии частиц твёрдых (при низких температурах) нанесённых компонентов каталитической системы после различных оксилительно-восстановительных обработок показал важную роль взаимодействия между активным расплавом и "инертным" носителем для эффективного протекания каталитического цикла. При замене $SiO_2$ (в оптимальном катализаторе – в форме кристобалита) на $Al_2O_3$ с аналогичной морфологией происходит резкое падение скорости потери кислорода и реокисления при неизменном составе нанесенного компонента. Аналогичный эффект наблюдается при изменении фазового состояния кремнезёмного носителя (кристобалит $\rightarrow$ кварц), вне зависимости от того, присутствует ли $SiO_2$ в форме кварца в исходном образце, или изменение происходит в ходе катализа.

Упомянутый переход "кристобалит $\rightarrow$ кварц" является одной из основных причин необратимой потери активности системы в ходе катализа. Этот переход активируется водой, неизбежно присутствующей в реакционной смеси, а также ионами щелочных металлов. Второй важнейшей причиной потери активности и одновременно – селективности является унос (испарение) вольфрамата щелочного металла.

В настоящее время потеря активности и селективности является главным препятствием к созданию промышленной технологии на основе процесса ОКМ с использованием каталитических систем $Na(Li,K)WMn/SiO_2$. По этой причине основные усилия по их совершенствованию должны быть сосредоточены на поисках возможностей предотвращения превращений типа "кристобалит $\rightarrow$ кварц" в носителе и уноса вольфрамата щелочного металла.

Рассматривается вопрос применимости различных кинетических моделей (типа Или-Ридила и Марса-ван-Кревелена) к описанию процесса ОКМ в присутствии исследуемых каталитических систем.

**Литература:**

[1] U. Zavyalova, M. Holena, R. Schlögl, M. Baerns. ChemCatChem, 3 (2011) 1935.
[2] В.И. Ломоносов, М.Ю. Синев. Кин. кат., 57 (2016) 652.
[3] X.P. Fang, S.B. Li, J.Z. Lin, Y.L. Chu. J. Molec. Catal. (China), 1992, 255.
[4] S. Arndt, T. Otremba, U. Simon, M. Yildiz, H. Schubert, R. Schomäcker. Appl. Catal. A: General, 425-426 (2012) 53.

## УД-II-28
## Окислительная конверсия метана. Выбор катализатора и перспективные направления реакции

Исмаилов Э.Г.[1], Тагиев Д.Б.[1], Зульфугарова С.А.[1], Азимова Г.Н.[1], Османова С.Н.[1], Тибот Ж.У.[2]
*1 – Институт катализа и неорганической химии, НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан*
*2 – Гентский Университет, Гент, Бельгия*
*etibar.ismailov@gmail.com*

Окислительная конденсация метана (ОКМ) является одним из перспективных методов переработки природного газа в этан-этиленовую смесь. Сдерживающим фактором практической реализации процесса является невысокий выход целевых продуктов. Лучшие катализаторы позволяют получить селективность по $C_2$-продуктам до 70-80% при конверсии метана 25-30% [1, 2]. Заманчивый подход, основанный на сочетании реакции ОКМ с получением в продуктах реакции этилена и монооксида углерода с требуемым соотношением $CO/C_2H_4$ с реакцией гидроформилирования этой смеси в пропилен, используется в проекте C123, грант № 814557, программы EC Horizon2020.

В данной работе представлены результаты тестирования наноструктурированных оксидных систем $MnNaW/SiO_2$ в качестве катализаторов реакции ОКМ для получения газофазных смесей с эквимолярным соотношением $C_2H_4/CO$, обсуждаются структурные и каталитические особенности синтезированных систем. С использованием сканирующего электронного микроскопа с элементным анализатором SEM/EDX, Hitachi S-3400N, Япония, рентгеновских дифрактометров XRD TD 3500, Китай, D8 ADVANCE, Bruker, инфракрасного спектрометра FT-IR Alfa, и спектрометра электронного парамагнитного резонанса EMXmicro, Bruker, измерениями удельной поверхности и распределения пор по размерам исследован фазовый состав, распределение активных элементов в структуре катализатора, магнитные, текстурные свойства. Активность и селективность катализаторов в реакции ОКМ определяли с использованием проточной установки с неподвижным слоем катализатора. Тестированы катализаторы полученные различными методами - осаждение, соосаждение, с использованием поверхностно-активных веществ. Для катализаторов состава $NaMnW/SiO_2$, приготовленных с использованием цетил-три-метил аммоний бромида и тетраэтилсилана, наблюдалась конверсия метана до 47,7%, селективность по углеводородам $C_2$, $C_3$ в сумме до 86,7% и выход до 27,4%; отношение селективностей $(C_2+C_3)/CO$ составляло ~1 при довольно высоком выходе (25,2%) $C_2$, $C_3$ углеводородов. Повышение температуры с 778 до 874 $^oC$ приводило к увеличению селективности по $C_2$, $C_3$ углеводородам. Для этих катализаторов удельная площадь поверхности составляла 100-120 $м^2/г$ и после 10 часов работы при температуре 800-850 $^oC$ уменьшалась в 2-2,5 раза, средний диаметр пор находится в диапазоне 2-50 нм, т.е. их можно отнести к мезопористым материалам.

С помощью вышеуказанного SEM/EDX были просканированы образцы катализаторов по 5 случайно выбранным точкам на их поверхности. Сравнение этих EDX-спектров указывает на заметное влияние температуры и продолжительности прокаливания образцов на распределение каталитически активных компонентов в структуре катализатора.

На рис.1 показаны дифрактограммы двух образцов $SiO_2$, прокаленных при разных температурах, и катализатора 2Mn-1.6Na-3.1W/$SiO_2$. Первая дифрактограмма принадлежит кристаболиту. При повышении температуры прокаливания от 850 до 1000 °C на дифрактограммах заметных изменений не наблюдается. Однако дифрактограммы образцов 2Mn-1.6Na-3.1W /$SiO_2$, наряду с образованием фаз MnOx, $Na_2WO_4$ активных элементов, показывают наличие двух, различающихся по структуре фаз матрицы $SiO_2$ - кристаболита и тридимита, т.е. с повышением температуры прокаливания образцов, содержаших Mn, Na, W, от 850 до 1000 °C изменется фазовый состав матрицы.

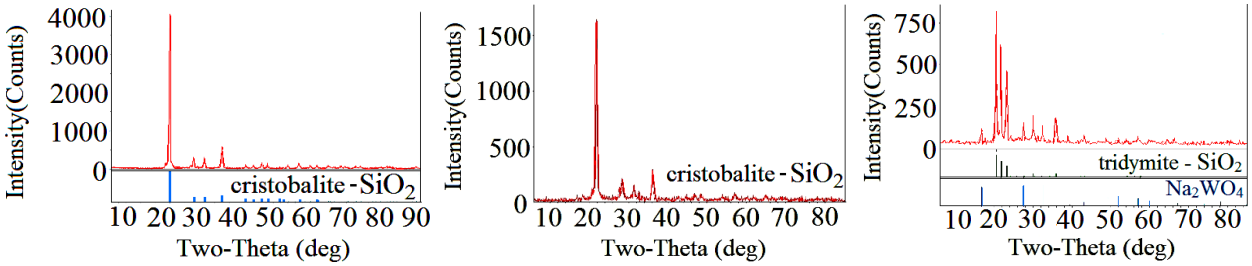



*Рис. 1. Рентгенограммы прокаленных в течение 4 часов образцов: а, б) $SiO_2$, при 850 и 1000°C, соответственно, и в) катализатора NaMnW/$SiO_2$ при 1000 °C.*

Данные ЭМР однозначно показывают стабилизацию двух типов изолированных ионов $Mn^{2+}$ с различной геометрией локального окружения и магнитно-концентрированного MnOx, возможно, и/или модифицированного Na, W, а также $MnWO_4$. На наличие фаз MnOx, $Na_2WO_4$ и $SiO_2$ в синтезированных катализаторах NaMnW/$SiO_2$, прокаленных при 850 и 1000°C однозначно указывают данные рентгенофазового анализа. При температуре реакции ОКМ, 750-850°C, одна из этих фаз - фаза $Na_2WO_4$ находится в расплавленном состоянии (оксиды мар - ганца и $SiO_2$ имеют температуру плавления выше 850°C), т.е. в условиях реакции имеем расплавленный $Na_2WO_4$, покрывающий поверхность кристаллического $SiO_2$ (со структурой кристобалита и/или тридимита) в виде пленки, и наноразмерные частицы MnOx. Этот пример демонстрирует интересные особенности высокотемпературных реакций, в данном случае реакций ОКМ, катализируемых многокомпонентными системами, компоненты которых находятся в различных агрегатных состояниях в условиях реакции. Считаем целесообразным проведение и в первую очередь, *in situ* рентгенодифрактометрического, рамановского и ЭМР исследований в сочетании с масс-спектроскопическим анализом газофазных продуктов реакции для уточнения моделей структура-активность реакции ОКМ.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке исследовательской и инновационной программы Европейского Союза Horizon 2020 в рамках грантового соглашения № 814557. Авторы благодарны Ричарду Хейну (SINTEF, Осло, Норвегия) за помощь в измерении текстурных характеристик образцов.

**Литература:**

[1] Ismagilov I.Z., Matus E.V., Kerzhentsev M.A., Prosvirin I.P., Navarro R.M., Fierro J.L.G., Gerritsen G., Abbenhuis E., Ismagilov Z.R. // Eurasian Chem.-Technol. J. 2015. V.17. P.105-118.
[2] Kidamorn P., Tiyatha W., Chukeaw T., Niamnuy C., Chareonpanich M., Sohn H., Seubsai A. // ACS Omega 2020. V.5. P. 13612-13620.

## УД-II-29

# Исследование механизма селективного пероксидного окисления метана в присутствии Cu(Fe)-содержащих катализаторов со структурой MFI

Болтенков В.В.[1], Таран О.П.[1,2], Яшник С.А.[1], Бабушкин Д.Э.[1], Пармон В.Н.[1]
*1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*
*2 – Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ, Красноярск*
*vadim_boltenkov@mail.ru*

Поиск путей создания экологически чистых технологий, позволяющих наиболее эффективно использовать имеющиеся источники ископаемых углеводородов, является одной из самых важных задач современных фундаментальных исследований. Наиболее распространенным углеводородом на нашей планете является метан [1]. Объемы его воспроизводства в глобальном круговороте углерода составляют ~ $10^9$ т в год [2]. Однако метан практически не используется как сырье для химической промышленности. Неэффективность вовлечения метана в производство других продуктов связано с проблемами его транспортировки и переработки [3]. Главным препятствием на пути создания перспективных процессов переработки метана в химические соединения остается высокая энергоемкость такого метода его превращения [4]. Молекула $CH_4$ весьма инертна, энергия диссоциации связи C-H равна 440 кДж/моль [5]. Вместе с тем, в природе существует пример успешной реализации процесса функционализации метана в мягких условиях. Бактерии-метанотрофы способны окислять метан кислородом воздуха с помощью ферментов метанмонооксигеназ, вводя его, таким образом, в цепочку своего метаболизма. Применение биомиметического (т.е. природоподобного) подхода к реализации процесса функционализации метана представляется наиболее перспективным способом решения многих проблем, связанных с высокой энергозатратностью химической трансформации молекулы $CH_4$.

В данной работе нами было проведено исследование особенностей протекания пероксидного окисления метана и каталитического разложения пероксида водорода в присутствии синтезированных катализаторов, с целью выявления взаимосвязей между составом и строением катализаторов и их каталитической активностью в исследуемом процессе. В работе использовались медьсодержащие цеолиты приготовленные в Лаборатории экологического катализа ИК СО РАН на основе коммерческих железосодержащих образцов цеолита H-ZSM-5 со значениями модуля 17 и 30. Катализаторы содержали различные структуры меди, что варьировалось изменением метода приготовления.

Целенаправленное варьирование условий синтеза Cu-ZSM-5 катализаторов позволило стабилизировать преимущественно одно или два состояния катиона Cu(II), в частности: в виде изолированных ионов $Cu^{2+}$ и плоско-квадратных биядерных оксо/гидроксо комплексов меди. Были синтезированы катализаторы с плоско-квадратными CuO и/или $Cu(OH)_2$-подобными кластерами, что достигалось путем увеличения концентрации меди в образце. Согласно ТПВ-$H_2$, структуры катиона $Cu^{2+}$ с внекаркасным кислородом отличаются между собой

окислительно-восстановительными свойствами, превосходя при этом изолированные ионы по окислительному потенциалу, что сказывается на их каталитических свойствах. Методом ЭСДО было показано, что концевые пероксокомплексы Cu-OOH (СТВ L-M при 36000 $см^{-1}$) были образованы из изолированных ионов $Cu^{2+}$ в присутствии $H_2O_2$. Существуют также двухъядерные пероксокомплексы Cu (II), соединенные через концевую OOH-группу (СТВ L-M при 20700 $см^{-1}$) или мостиковую OO-группу (СТВ L-M при 26700 $см^{-1}$), образованную из Cu-структур с внекаркасным кислородом.

Тщательный $^{1}H$ и $^{13}C$ ЯМР анализ продуктов выявил образование и других оксигенатов: метилгидропероксида, метанола, формальдегида, муравьиной кислоты, в качестве побочного продукта образуется $CO_2$. В небольших количествах впервые обнаружены надмуравьиная кислота и метилформиат. Активность и селективность процесса контролируется как составом катализатора и структурой его Cu-центров. Введение меди, особенно в виде Cu-струткур с ELO, повышает общую активность катализатора при снижении удельной активности, повышается также селективность образования метанола. Уменьшение цеолитного модуля приводит к повышению эффективности использования пероксида водорода в реакции окисления метана.

На основании полученных результатов, данных кинетики окисления метана и литературных данных предложена схема окисления метана пероксидом водорода, включающая образование метилгидропероксида в качестве интермедиата, его последующее окисление по двум маршрутам - до метанола (с участием биядерных Cu-структур с ELO и изолированных Fe-центрах) и метиленгликоля (с участием биядерных и/или олигомерных оксо-кластеров ионов Fe(III)). Метанол окисляется далее до муравьиной кислоты и/или сразу до углекислого газа, вероятно по свободнорадикальному механизму. Превращение метиленгликоля в муравьиную кислоту и муравьиной кислоты до $CO_2$, протекающее через надмуравьиную кислоту, с большой долей вероятности идет без участия каталитически активных центров катализатора.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 17-73-30032.

**Литература:**

[1] Olivos Suarez A.I., Szecsenyi A., Hensen E.J.M., Ruiz-Martinez J., Pidko E.A., Gascon J. // ACS Catal. 2016. V. 6. N. 5. P. 2965-2981.
[2] Thauer R.K. // Angew. Chem. Int. Ed. 2010. V. 49. N. 38. P. 6712-6713.
[3] Fox J.M. // Catal. Rev. 1993. V. 35. N. 2. P. 169-212.
[4] Шилов А.Е., Штейман А.А. // Успехи химии. 2012. Т. 81. № 4. С. 291-316.
[5] Blanksby S.J., Ellison G.B. // Acc. Chem. Res. 2003. V. 36. N. 4. P. 255-263.

## УД-II-30
## Превращение пропана в ароматические углеводороды на Zn-пентасилах с микро-мезопористой структурой

Восмериков А.А., Барбашин Я.Е., Восмерикова Л.Н.
*Институт химии нефти СО РАН, Томск, Россия*
*antonvosmerikov@gmail.com*

Цеолиты зарекомендовали себя как эффективные катализаторы широкого круга химических процессов благодаря высокой кислотности, термостабильности и кислотостойкости, а также молекулярно-ситовым свойствам, обеспечивающим их высокую избирательность. Однако существенным недостатком цеолитных систем являются диффузионные ограничения транспорта крупных молекул в их пористой системе, приводящие к быстрой дезактивации катализатора и снижению эффективности его работы. Микро-мезопористые цеолиты с иерархической пористой структурой представляют собой новый перспективный класс каталитических материалов, сочетающих преимущества микропористых цеолитов семейства пентасил и мезопористых молекулярных сит. Целью данной работы явилось изучение конверсии пропана в ароматические углеводороды на Zn-алюмосиликате (Zn-AC) с микро-мезопористой структурой.

В качестве основного объекта исследования выступал цинксодержащий цеолит структурного типа MFI ($SiO_2/Al_2O_3$ + ZnO = 40, [ZnO]=0,82 % мас., а [$Al_2O_3$]=3,09 % мас.), полученный методом гидротермальной кристаллизации путем частичной замены алюминия на цинк. В качестве источника кремния использовали жидкое стекло состава: 7 % $Na_2O$, 19 % $SiO_2$, 74 % $H_2O$, источниками оксидов алюминия и цинка служили растворы их азотнокислых солей, структурообразующим компонентом был выбран бикарбонат аммония, вторым темплатом служил технический углерод марок П354 и N660. Количество вводимого технического углерода в реакционную смесь составляло 2 % мас.

Превращение пропана (степень чистоты 99,95 % об.) изучали на стендовой установке проточного типа при атмосферном давлении, температуре реакции 550 °С и объемной скорости подачи сырья 250 $ч^{-1}$. Объем загружаемого в реактор катализатора составлял 6,0 $см^3$, а размер его частиц 0,5-1,0 мм. Процесс вели непрерывно в течение определенного времени, анализ образующихся продуктов осуществляли через равные для всех образцов промежутки времени. Продукты реакции анализировали методом ГЖХ с использованием хроматографа «Хроматэк-Кристалл 5000.2».

Исходный микропористый цинкалюмосиликат характеризуется высокой активностью в процессе ароматизации пропана. Конверсия пропана на нем при температуре реакции 550 °С составляет 96 %, а выход ароматических углеводородов 55,5 %. Цинкалюмосиликаты с микро-мезопористой структурой, полученные с использованием технического углерода, незначительно отличаются по общей каталитической активности от микропористого образца, однако уступают ему по ароматизирующей активности. Так, например, на образце Zn-AC/2 % $С_{техн.N660}$ выход ароматических углеводородов составляет 43,6 % при конверсии пропана 98 %. При этом селективность образования ароматических углеводородов на всех исследуемых

образцах сохраняется достаточно высокой (более 42 %), что свидетельствует о наличии в них достаточного количества протонных кислотных центров для проведения реакции ароматизации пропана.

Анализ состава образующихся жидких продуктов показал присутствие в них, преимущественно, бензола, толуола, ксилолов (БТК-фракция) и более высокомолекулярных соединений, включая нафталин и его производные. По количественному соотношению ароматические углеводороды, полученные на исследуемых образцах, несколько отличаются. В составе жидких продуктов, образующихся на цинкалюмосиликате, полученном с добавкой при синтезе технического углерода, увеличивается содержание БТК-фракции и уменьшается доля нафталиновых углеводородов, а концентрация алкилбензолов изменяется незначительно по сравнению с другими ароматическими углеводородами. Наибольшее количество БТК-фракции образуется на цеолите, синтезированном с 2 % $С_{техн.N660}$ и составляет 76,9 %, что на 6,4 % больше, чем на исходном цинкалюмосиликате.

Исследования стабильности работы синтезированных образцов в одном реакционном цикле показали, что они характеризуются практически одинаковой первоначальной активностью, но с увеличением времени работы для исходного Zn-AC наблюдается более резкое снижение активности, и через 6 ч его работы выход ароматических углеводородов снижается с 55 до 18 %, а конверсия пропана – с 96 до 41 %. Для образцов, синтезированных с техническим углеродом, снижение этих показателей происходит медленнее. Изучение природы коксовых отложений показало, что добавка технического углерода на стадии синтеза цинкалюмосиликата приводит к снижению интенсивности протекания процесса коксообразования и формированию на нем менее конденсированных коксовых отложений.

Результаты исследований кислотных свойств синтезированных цинкалюмосиликатов свидетельствуют о том, что природа вводимого на стадии синтеза технического углерода оказывает влияние на распределение кислотных центров по силе и их концентрацию. Наиболее существенные различия для образцов наблюдаются в количестве слабых и сильных кислотных центров. Показано, что добавление технического углерода в кристаллизационный гель в процессе синтеза цинкалюмосиликата приводит к увеличению общего объема пор вследствие увеличения объема его мезопор. При этом для образца, синтезированного с техническим углеродом марки N660, эти изменения более заметны, что, по-видимому, связано с пониженной «структурностью» его частиц.

Таким образом, на основании полученных результатов можно заключить, что добавление технического углерода в кристаллизационный гель в процессе синтеза цинкалюмосиликата приводит к увеличению объема мезопор, что, в свою очередь, приводит к уменьшению количества образующихся полициклических ароматических соединений и к снижению доли плотных углеродных отложений.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90052.

## УД-II-31

# Влияние кислотных свойств алюмооксидных носителей алюмохромовых катализаторов на характеристики оксида хрома и активность в дегидрировании изобутана

Назимов Д.А., Климов О.В., Сайко А.В., Дик П.П., Пахарукова В.П., Глазнева Т.С., Носков А.С.
*Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*
*nazimov@catalysis.ru*

Каталитическое дегидрирование парафинов является одним из основных промышленных способов получения олефинов $C_3$-$C_4$. В нескольких промышленных процессах дегидрирования в качестве катализаторов выступают нанесенные алюмохромовые системы. Алюмооксидный носитель в их составе обеспечивает высокую дисперсность оксида хрома и оптимальные текстурные и механические характеристики. Несмотря на многолетнюю историю исследования и эксплуатации алюмохромовых катализаторов, на сегодняшний день остается малоизученным вопрос о влиянии свойств поверхности $Al_2O_3$ на характеристики оксида хрома и, следовательно, на активность в реакции дегидрирования.

В данной работе представлены результаты исследования влияния кислотных свойств $Al_2O_3$ на дисперсность хромоксидных частиц и на активность в дегидрировании изобутана в изобутилен. В первой части работы была синтезирована серия алюмохромовых катализаторов на основе оксидов алюминия различного фазового состава (γ-, δ-, (δ+θ)-, θ- и η-$Al_2O_3$) с одинаковой поверхностной концентрацией хрома (4.2-4.6 ат. Cr/нм$^2$) [1]. С помощью метода ИК спектроскопии адсорбированного CO было установлено, что увеличение концентрации льюисовских кислотных центров (ЛКЦ) на поверхности $Al_2O_3$ способствует росту удельной каталитической активности (УКА) получаемых алюмохромовых катализаторов (Рис. 1). Методами рентгенофазового анализа, ЭПР и рамановской спектроскопии показано, что в полученной серии катализаторов оксид хрома находится в аморфной форме, но при этом наблюдается различие в степени агломерации ионов $Cr^{3+}$ в зависимости от фазы алюмооксидного носителя. На основании полученных результатов был сделан следующий вывод: увеличение плотности ЛКЦ на поверхности алюмооксидного носителя приводит к увеличению относительного содержания сравнительно крупных аморфных кластеров $Cr_2O_3$ в полученном катализаторе, что приводит к росту УКА.

Во второй части работы исследован вопрос о влиянии кислотных свойств $Al_2O_3$ на характеристики алюмохромовых катализаторов с содержанием хрома, соответствующим промышленным катализаторам (≈15 ат. Cr/нм$^2$). Для цели была приготовлена серия носителей со структурой η-$Al_2O_3$, обладающих идентичными текстурными характеристиками (удельная поверхность, объем и размер пор), но отличающихся кислотными свойствами поверхности. Последнее достигалось варьированием температуры и длительности прокаливания, а также содержания водяного пара в атмосфере прокаливания байерита $Al(OH)_3$, используемого в качестве предшественника носителей. Методами рентгенофазового анализа и рамановской спектроскопии установлено, что полученные на основе синтезированных носителей алюмохромовые катализаторы отличаются по содержанию окристаллизованного оксида

хрома (III), который малоактивен в реакции дегидрирования изобутана. Соотнесение полученных результатов с данными ИК спектроскопии адсорбированного пиридина на исходных носителях показало наличие зависимости содержания α-$Cr_2O_3$ в катализаторах от концентрации ЛКЦ в исходных носителях. Таким образом, ЛКЦ на алюмооксидных носителях определяют характеристики оксида хрома в алюмохромовых катализаторах с содержанием хрома ≈15 ат. Cr/нм$^2$ и, таким образом, влияют на дегидрирующую активность.

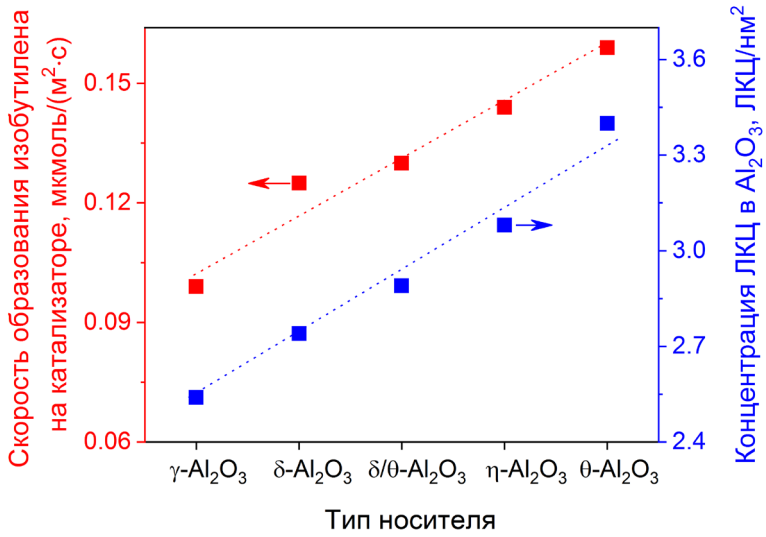



*Рис. 1. Зависимость концентрации ЛКЦ в алюмооксидных носителях и УКА получаемых на их основе катализаторов с 4.2-4.6 ат. Cr/нм$^2$ от полиморфной модификации $Al_2O_3$.*
*Условия тестирования: T=570°C, 20% изо-$C_4H_{10}$/$N_2$ (100 мл/мин), конверсия изо-$C_4H_{10}$ 34–37 мол.%.*

Полученные в данной работе результаты имеют научную и прикладную ценность и могут быть использованы как для усовершенствования существующих, так и для создания новых высокоактивных алюмохромовых катализаторов дегидрирования легких парафинов.

**Благодарности:** Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011890074-4).

**Литература:**

[1] Nazimov D.A. Effect of alumina polymorph on the dehydrogenation activity of supported chromia/alumina catalysts / Nazimov D.A., Klimov O.V., Danilova I.G., Trukhan S.N., Saiko A.V., Cherepanova S.V., Chesalov Y.A., Martyanov O.N., Noskov A.S. // Journal of Catalysis – 2020. – Т. 391 – С.35–47.

## УД-II-32

# Влияние природы носителя на формирование активных центров Ni-Mo катализаторов превращения этилена в пропилен

Карпова Т.Р., Булучевский Е.А., Лавренов А.В., Моисеенко М.А.,
Гуляева Т.И., Юрпалов В.Л., Арбузов А.Б.
*Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН, Омск, Россия*
*ktr@ihcp.ru*

Современные технологии производства пропилена с использованием в качестве сырья этилена представляют собой двух- или трехстадийные процессы. На первой стадии осуществляют димеризацию этилена в бутен-1, который затем изомеризуется в бутены-2. Взаимодействие этилена и бутенов-2 за счет протекания метатезиса приводит к образованию пропилена. Среди таких технологий особый интерес представляют процессы, основанные на применении одного полифункционального катализатора, обеспечивающего реализацию всех трех стадий превращения этилена в пропилен.

Действие полифункционального катализатора для превращения этилена в пропилен связано с наличием на его поверхности активных центров димеризации этилена ($Ni^{n+}$, $Pd^{n+}$), метатезиса (оксиды Re, Mo, W) и Бренстедовских кислотных центров, обеспечивающих протекание реакции изомеризации. Как правило, такие катализаторы являются нанесенными и носитель играет ключевую роль в обеспечении необходимого уровня кислотных свойств, а также дисперсности, электронного и координационного состояний активных компонентов.

В рамках данной работы впервые проведено исследование влияния природы носителя на формирование активных центров Ni-Mo катализаторов, на их физико-химические свойства и показатели процесса превращения этилена в пропилен. В качестве носителей использовали силикагель, γ-оксид алюминия, боратсодержащий оксид алюминия и сульфатированные оксиды алюминия и циркония. Процесс превращения этилена в пропилен проводили в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора при температуре 200°C, давлении близком к атмосферному и массовой скорости подачи этилена 0,5 $ч^{-1}$.

Методами ТПВ, ЭСДО, ЭПР показано, что с ростом кислотности носителя растет количество катионов $Ni^{2+}$ в октаэдрической координации, вступившими в химическое взаимодействие с поверхностными кислотными группами носителя. В свою очередь это приводит к росту степени превращения этилена, поскольку именно катионы $Ni^{2+}$, связанные с поверхностью носителя, обеспечивают начальную стадию процесса получения пропилена из этилена - димеризацию этилена.

В катализаторах на основе силикагеля и сульфатированного диоксида циркония молибден присутствует в виде полимолибдатных структур $MoO_x$ и кластеров $MoO_x$, соответственно. Более сильное взаимодействие соединений молибдена с носителями, содержащими в своем составе оксид алюминия, приводит к формированию преимущественно изолированных поверхностных молибдат-ионов в катализаторах.

Максимальный выход пропилена (40 мас.%) обеспечивает катализатор, полученный на основе носителя $B_2O_3$-$Al_2O_3$ с умеренной кислотностью, в котором наряду с катионами $Ni^{2+}$

формируются высокодисперсные изолированные соединения $MoO_x$, являющиеся предшественниками активных центров метатезиса. В случаях сильнокислотных систем на основе сульфатированных оксидов циркония и алюминия наблюдается быстрая дезактивация, связанная с интенсивным протеканием побочных реакций олигомеризации алкенов.

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

## УД-II-33
## Восстановительная делигнификация древесины березы в среде этанола в присутствии катализатора Ru/углерод

Кузнецов Б.Н., Таран О.П., Барышников С.В., Казаченко А.С.,
Мирошникова А.В., Скрипников А.М.
*Институт химии и химической технологии СО РАН,*
*ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»,*
*Академгородок, 50/242, Красноярск, 660036 Россия*
*bnk@icct.ru*

В настоящее время основным направлением химической переработки древесины является получение целлюлозы. Промышленные процессы сульфатной и сульфитной варки целлюлозы основаны на использовании токсичных и экологически опасных серо- и хлор-содержащих делигнифицирующих агентов и не обеспечивает полезного использования нецеллюлозных компонентов древесины – гемицеллюлоз и лигнина. Разработанные новые экологически безопасные технологии органосольвентного производства целлюлозы, использующие органические растворители, позволяют решить проблему комплексного использования всех основных компонентов древесной биомассы. В последние годы интенсивно разрабатываются каталитические процессы органосольвентной делигнификации древесины [1-2].

Целью настоящего исследования явилась разработка нового процесса каталитический восстановительной делигнификации древесины березы, основанного на деполимеризации нативного лигнина в среде этанола в присутствии катализатора Ru/углерод. Изучено влияние предварительного удаления гемицеллюлоз на эффективность процесса каталитической деполимеризации лигнина с образованием низкомолекулярных фенольных соединений.

В качестве исходного сырья использовали опилки (фракция менее 1 мм) древесины березы (*Betulaalba*) Удаление гемицеллюлоз из древесины березы осуществляли путем ее обработки 3% раствора $H_2SO_4$ при температуре 100 °С в течение 5 часов, а также обработки 4% NaOH при температуре 25 °С в течение 6 часов.

Восстановительную делигнификацию лигноцеллюлозы, полученной в результате удаления гемицеллюлоз из древесины березы, проводили при температуре 225 °С в среде этанола в присутствии катализатора Ru/углерод.

Характеристики рутениевого катализатора: фракция 56-94 мкм, средний размер частиц рутения - 1,22±0,01 нм; дисперсность - 0,88; удельная поверхность – 321 $m^2/g$; объем пор - 0,43 $cm^3/g$; средний размер пор - 5,45 нм, pH-8,01.

Для анализа твердых и жидких продуктов использованы методы ИКС, РФА, СЭМ, ГХ-МС, ГПХ, элементного и химического анализов.

В результате выполненного исследования установлено, что рутениевый катализатор увеличивает конверсию древесины и выход жидких продуктов в результате интенсификации реакции деполимеризации нативного лигнина. Образующийся при этом твердый продукт содержит до 88,5 мас.% целлюлозы.

В присутствии катализатора наблюдается значительное смещение кривых молекулярно-массового распределения (ММР) жидких продуктов восстановительной делигнификации древесины березы в более низкомолекулярную область по сравнению с некаталитическим термопревращением древесины. Наиболее узкий диапазон ММР характерен для жидких продуктов, полученных каталитической деполимеризацией древесины, из которой удален ксилан при обработке щелочью.

Методом ГХ-МС установлено, что полученные жидкие продукты содержат до 39 мас.% метоксифенолов (рис.1)

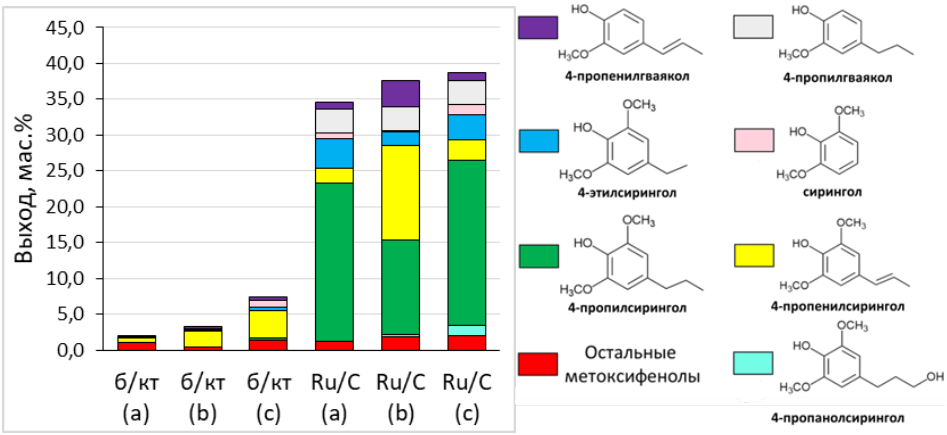



*Рис. 1. Выход и состав метоксифенолов в жидких продуктах термопревращения: a – исходной древесины, b- после кислотного предгидролиза, c- после щелочного предгидролиза (225 °C, 4,5 ч)*

Жидкие продукты, образующиеся при гидрировании водородом исходной и предобработанной древесины березы в среде этанола в присутствии рутениевого катализатора содержат значительно меньше кислорода и больше водорода в результате протекания реакций каталитической деоксигенации продуктов деполимеризации лигнина. Средняя молекулярная масса жидких продуктов каталитического гидрирования древесины уменьшается с 1481-1588 г/моль (некаталитическое гидрирование) до 524-668 г/моль. Использование рутениевого катализатора в процессе гидрирования обработанной щелочью древесины увеличивает выход мономерных метоксифенолов до 44,4 мас.%.

Таким образом, интеграция процессов щелочной экстракции, кислотного гидролиза древесины березы и термической деполимеризации предобработанной древесины в присутствии катализатора Ru/углерод позволяют осуществить комплексную переработку древесной биомассы с получением целлюлозы, ксилана, ксилозы и мономерных метоксифенолов.

**Благодарности:** работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 21-13-00250).

**Литература:**

[1] Kuznetsov B.N., Sudakova I.G., Garyntseva N.V., Tarabanko V.E., Yatsenkova O.V., Djakovitch L., Rataboul F.// Catalysis Today, 2020

[2] Kuznetsov B.N., Sudakova I. G., Garyntseva N. V., Tarabanko V. E., Chesnokov N.V., Djakovitch L., Rataboul F. // Topics in Catalysis, 2020, V.63, P. 229-242

## УД-II-34

# Разработка процесса гидролиза-окисления возобновляемого растительного и микробиального сырья в муравьиную кислоту в присутствии гетерополикислотных катализаторов

Громов Н.В., Медведева Т.Б., Лукоянов И.А., Тимофеева М.Н., Жижина Е.Г., Таран О.П., Пармон В.Н.

*ФИЦ «Институт катализа СО РАН», Новосибирск, Россия*

*gromov@catalysis.ru*

Значительное негативное воздействие на окружающую среду и здоровье человека, вызванное интенсивным использованием в промышленности и энергетике традиционных, постепенно истощающихся ископаемых углеводородов делает неизбежным поиск альтернативных возобновляемых источников сырья для промышленности и энергетики, а также новых подходов к их переработке. Растительная и микробиальная биомасса представляется одним из наиболее перспективных источников такого сырья для получения ценных химических соединений, к числу которых можно отнести муравьиную кислоту (МК) [1, 2, 3]. МК находит широкое применение в кожевенной, текстильной отраслях промышленности, в сельском хозяйстве для консервирования фуража. Кроме того, муравьиная кислота привлекает все больше внимания как перспективный источник водорода (53 г $H_2$ на литр МК). Основным преимуществом муравьиной кислоты перед молекулярным водородом является простота и безопасность ее хранения и транспортировки. К настоящему времени уже предложены способы замещения молекулярного водорода муравьиной кислотой в процессах производства биотоплив.

Наиболее перспективным способом получения МК из растительной и микробиальной биомассы представляется OxFA-процесс, т.е. окисление молекулярным кислородом в присутствии отвечающих принципам «зеленой химии» бифункциональных гетерополикислотных катализаторов (ГПК) [1, 2]. К преимуществам ГПК можно отнести высокую кислотность и высокий окислительный потенциал. Традиционный подход к OxFA-превращению биомассы в МК заключается в применении растворимых катализаторов ГПК. Нами показана возможность синтеза МК из растительной биомассы с выходом 66% в присутствии раствора Mo-V-P ГПК в чистой воде без каких-либо добавок [1].

Существенным недостатком растворимых ГПК является сложное отделение катализатора от реакционной смеси и/или основного продукта. Преодолеть данный недостаток можно с помощью твердых (гетерогенных) катализаторов на основе ванадийсодержащих ГПК. Так, применение цезиевых и органических солей ГПК позволило нам получать муравьиную кислоту с выходом до 51% из крахмала, целлюлозы, биомассы микроводорослей [2, 3]. Твердые ГПК катализаторы характеризуются значительно более высокой эффективностью (TOF) и стабильностью в нескольких циклах реакции по сравнению с растворимыми аналогами [2, 3]. В докладе будут представлены наши основные фундаментальные результаты в области разработки и применения твердых катализаторов на основе ГПК для превращения растительной и микробиальной биомассы в МК.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (пр. 17-73-30032).

**Литература:**

[1] Gromov N.V., Taran O.P., Devidovich I.V., et. al Catalysis Today.2016. V.278. P. 74-81.
[2] Gromov N.V., Medvedeva T.B., Rodikova Yu.A., et al. RSC Advances. 2020. V.10. N48. P.28856-28864
[3] Gromov N.V., Medvedeva T.B., Sorokina K.N., et al. ACS Sustainable Chemistry & Engineering. 2020. V.8. N51. P.18947-18956.

# УД-II-35
# Особенности каталитических превращений возобновляемого сырья в энергоносители, компоненты топлив и важные мономеры

Чистякова П.А.[1], Чистяков А.В.[1], Шаповалов С.С.[2], Цодиков М.В.[1]
*1 – Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва, Россия*
*2 – Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*
*zharova@ips.ac.ru*

Липиды, представляющие собой основные компоненты растительных масел, и состоят из триглицеридов жирных кислот С16-С18 [1]. В последнее десятилетие получило развитие три поколения в области получения биодизеля. Биодизель 1-го поколения – это наиболее распространённое на данный момент биотопливо, представляющее собой метиловые (этиловые) эфиры жирных кислот. Следует отметить невысокие эксплуатационные качества биодизеля, такие как цетановое число, стабильность к окислению, образование нагара на рабочих элементах двигателя [2]. Эти недостатки послужили основной причиной для поиска наиболее эффективных способов получения углеводородных продуктов из растительной биомассы. В этом контексте в последнее время рассматриваются способы получения углеводородов из триглицеридов жирных кислот, так называемый «гриндизель».

Одностадийная каталитическая деоксигенация липидов позволяет получить углеводородные компоненты дизельных топлив («гриндизель»). Однако в присутствии традиционных катализаторов процессов гидрогенизации деоксигенация протекает с выделением оксидов углерода и легких газообразных С1 и С2 углеводородов, что приводит к потере углеродной массы. Было найдено, что Pt-Sn/Al2O3 катализатор, в котором отношение Sn/Pt - 5, проявляет высокую активность и селективность в превращении глицеридов жирных кислот в алкан-олефиновые углеводороды и воду при температуре 400°С [3]. При практически исчерпывающей конверсии исходного сырья селективность в деоксигенации масла выделенного из рапса и микроводорослей с образованием углеводородов, по числу атомов, соответствующих карбоксилатным фрагментам исходного сырья достигает 98-99% (схема 1) [4]. Выход газообразных продуктов не превышает 0,5-0,7 %.

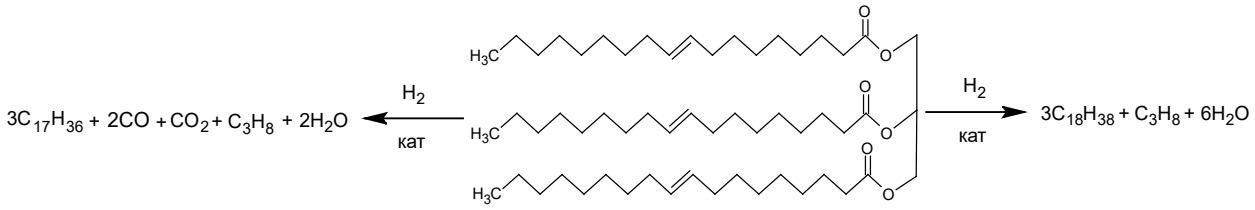



*Схема 1. Пути превращения триглицеридов жирных кислот.*

Исследование строения показало, что после восстановительной предварительной обработки активными компонентами являются наноразмерные частицы интерметаллидов состава $PtSn_{3\pm\delta}$. Квантово-химический анализ показал, что на таких частицах возрастает относительная энергия разрыва -С - С- связи, и наиболее энергетически благоприятен спилловер активированного [Н] с атомов платины на олово и обратная десорбция водорода в реакционный объем.

## УД-II-35

Установлено, что в присутствии предварительно восстановленного катализатора Fe - Sn / Al2O3 селективность образования олеинового альдегида составляет 57% при конверсии кислоты 32%. Обнаружен сильный синергетический эффект железа и олова в процессе гидрирования олеиновой кислоты, заключающийся в резком изменении селективности катализатора. Монометаллические катализаторы обеспечивают в первую очередь реакцию крекинга, а в присутствии системы олова процесс дегидроциклизации с образованием аренов вносит значительный вклад в образование продуктов.

Превращение рапсового масла в присутствии катализатора Fe - Sn / Al2O3 происходит по последовательным параллельным маршрутам гидролиза триглицеридной молекулы жирных кислот с образованием соответствующей кислоты и декарбоксилирования / декарбонилирования с образованием олефинов С17. В продуктах переработки растительного масла олеиновый альдегид содержится в следовых количествах. Вероятно, что такая разница в селективности катализатора во время превращения масла и жирной кислоты обусловлена стерическими трудностями при хемосорбции субстрата.

**Литература:**

[1] Zharova P.A., Chistyakov A.V., Tsodikov M.V., Shapovalov S.S., Pasynskii A.A. // Energy. 2019. Vol. 172. P. 18
[2] Chistyakov A.V., Tsodikov M.V., Zharova P.A., Kriventsov V.V., Corbetta M., Manenti F. // Chemical Engineering Transactions. 2017. Vol. 57. P. 871
[3] Чистяков А.В., Жарова П.А., Гехман А.Е., Кривенцов В.В., Цодиков М.В. // Кинетика и катализ. 2016. Т. 57. № 6. С. 817
[4] Чистяков А.В., Кривенцов В.В., Наумкин А.В., Переяславцев А.Ю., Жарова П.А., Цодиков М.В. // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 4. С. 375
[5] Цодиков М.В., Чистяков А.В., Губанов М.А., Жарова П.А., Шаповалов С.С., Пасынский А.А., Кривенцов В.В., Моисеев И.И. // Известия Академии наук. Серия химическая. 2015. № 9. С. 2062.

## УД-II-36

# Гидролиз-гидрогенолиз целлюлозы в этилен- и 1,2-пропиленгликоли в присутствии каталитических систем на основе карбидов вольфрама (I)

Медведева Т.Б.[1], Громов Н.В.[1,2], Лукоянов И.А.[1,2], Тимофеева М.Н.[1], Таран О.П.[1,3], Пармон В.Н.[1]

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

*2 – Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия*

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

*tanmedvedeva@catalysis.ru*

В последнее время из-за уменьшения запасов невозобновляемого ископаемого сырья и экологических рисков, вызванных их переработкой, большое внимание уделяется процессам, основанным на превращении возобновляемой растительной биомассы. В литературе показана возможность получения ценных химических веществ – этиленгликоля (ЭГ) и 1,2-пропиленгликоля (1,2-ПГ) из целлюлозы, которая является основным компонентом растительной биомассы. Этилен- и 1,2-пропиленгликоли (ЭГ и 1,2-ПГ) широко применяются в промышленности как компоненты автомобильных антифризов и тормозных жидкостей, а также используются для синтеза сложных полиэфиров [1]. ЭГ и 1,2-ПГ в промышленности получают из ископаемых источников сырья. Перспективным направлением исследований в области производства гликолей считается поиск путей их прямого одностадийного получения ("one-pot") из полисахаридов растительной биомассы. В ходе этого процесса целлюлоза гидролизуется с образованием глюкозы. Далее моносахарид после ретроальдольного расщепления на $C_2$-$C_4$ углеводы ([4+2], [3+3] и т.д.) и их последующего гидрирования образует ЭГ и 1,2-ПГ (схема 1). "One-pot" осуществление этих стадий требует применения бифункциональных катализаторов. Согласно анализу литературы, наиболее перспективными бифункциональными катализаторами процесса гидролиза-гидрогенолиза целлюлозы представляются W-содержащие каталитические системы [2-4].

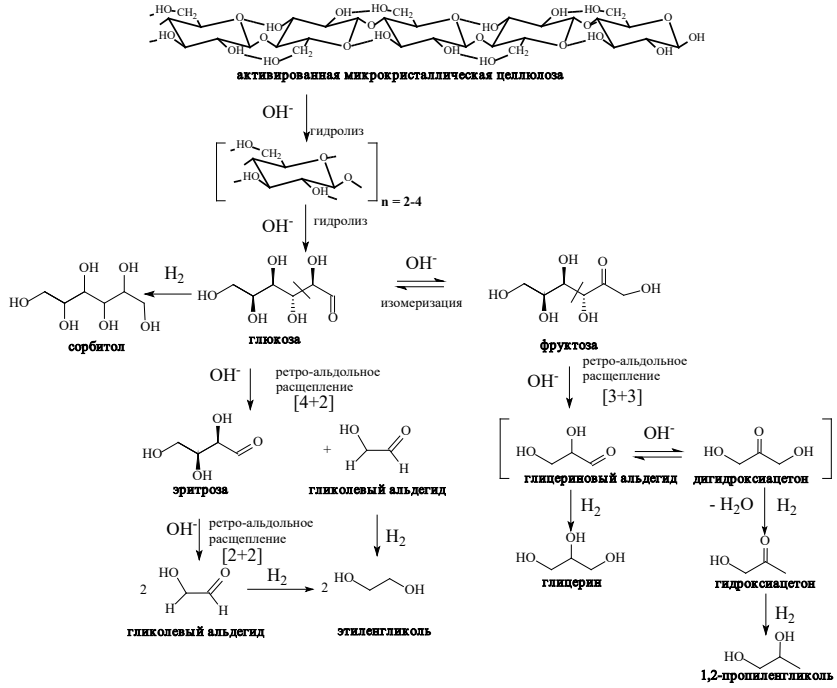



*Схема 1. Схема превращения целлюлозы в полиолы [4].*

## УД-II-36

Цель данной работы – разработка бифункциональных катализаторов гидролиза-гидрогенолиза целлюлозы в ЭГ и 1,2-ПГ на основе карбидов вольфрама (I) ($W_2C$/WC-n) с нанесенными на них наночастицами никеля (Ni-$W_2C$/WC-2).

Материалы на основе карбида вольфрама ($W_2C$/WC-n), были получены методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) из смеси W, $WO_3$, Mg, технического углерода и $CaCO_3$ с использованием предварительной механохимической обработки в течение 60 сек. Условия синтеза материалов (образцы $W_2C$/WC-n) приведены в таблице 1.

Таблица 1. Условия синтеза $W_2C$/WC-n образцов [4]

| Образец | Условия приготовления | | | | | Фазовый состав | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $Mg/WO_3$ (моль/моль) | $C/WO_3$ (C/W*) (моль/моль) | $CaCO_3$ (масс.%) | W (масс.%) | Время активации (сек) | $W_2C$/WC (отн.ед./отн.ед.) | $W_2C$/W (отн.ед./отн.ед.) | ($W_2C$+WC)/W (отн.ед./отн.ед.) |
| $W_2C$/WC-1 | 1/1 | 1/1 | 10 | 0 | 60 | 30 | 1.2 | 1.2 |
| $W_2C$/WC-2 | 1/1 | 5/1 (2/1*) | 0 | 50 | 60 | 30 | 0.2 | 0.2 |
| $W_2C$/WC-3 | 2/1 | 5/1 | 10 | 0 | 60 | 14 | 1.4 | 1.4 |
| $W_2C$/WC-4 | 2/1 | 6/1 | 5 | 0 | 60 | 7.4 | 1.3 | 1.5 |

Полученные катализаторы $W_2C$/WC-n и Ni-$W_2C$/WC-2 были исследованы комплексом физико-химических методов (РФА, ПЭМ, адсорбция азота, pHтнз).

Было показано, что величина удельной поверхности для систем $W_2C$/WC-n находится в диапазоне 27-46 $м^2/г$. Введение Ni в образец $W_2C$/CW-2 ведет к увеличению величины удельной поверхности. Согласно данным рентгенофазового анализа (РФА), полученные образцы представляют собой смесь W/$W_2C$ с небольшими примесями WC. Нанесение Ni не вызывает изменений фазового состояния носителя карбида вольфрама. Поверхностная кислотность образов $W_2C$/CW-n ($pH_{ТНЗ}$) находилась в диапазоне 4.1 - 4.9 и резко возрастала с нанесением Ni до 9.32-9.67.

Каталитические свойства $W_2C$/CW-n были исследованы в автоклаве высокого давления при 245 °C и в атмосфере $H_2$ с добавлением 0.013 M $Ca(OH)_2$. Основными продуктами реакции являются ЭГ и 1,2-ПГ, побочный продукт – глицерин. Среди испытанных систем на основе карбидов $W_2C$/CW-n наибольшей активностью обладает образец $W_2C$/CW-2, в присутствии которого выходы ЭГ и 1,2-ПГ составили 11.5 и 18.5 мол.%, соответственно. Нанесение Ni на $W_2C$/CW-2 приводит к увеличению выходов как ЭГ, так и 1,2-ПГ. В присутствии катализатора 1%Ni- $W_2C$/CW-2 удается достичь 16.8% ЭГ и 28.3% 1,2-ПГ.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, пр. № 20-03-00263, 20-43-540018

**Литература:**

[1] Yue H., Zhao Y., Ma X., Gong J. // Chemical Society Review. 2012. V. 41. № 11. P. 4218-4244.
[2] Zheng M.Y., Wang A.Q., Ji N., Pang J.F., Wang X.D., Zhang T. // ChemSusChem. 2010. V. 3. P. 63-66.
[3] Zhang Y., Wang A., Zhang T. // Chem. Communication. 2010. V. 46. P. 862-864.
[4] Gromov N.V., Zhdanok A.A., Medvedeva T.B., et al. // Catalysis in Industry. 2020. V.12. N4. P.343–352.

# УД-II-37
# Восстановительное аминирование этил левулината в N-гексил-5-метил-2-пирролидон с использованием нанесённых никель-фосфидных катализаторах в проточном реакторе

Ван Я.[1], Нуждин А.Л.[2], Шаманаев И.В.[2], Бухтиярова Г.А.[2]
*1 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*
*2 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*
*wangyazhou@yandex.ru*

В последние годы особую актуальность приобретает разработка новых процессов переработки полупродуктов превращения биомассы, так называемых «молекул-платформ», что призвано обеспечить переход к «устойчивому развитию» химической промышленности и замене нефтяного сырья на возобновляемые биоресурсы. Левулиновая кислота и её сложные эфиры, являются одними из наиболее перспективных соединений, образующихся из лигноцеллюлозной биомассы, и могут быть преобразованы в широкий спектр ценных продуктов, таких как γ-валеролактон и N-алкил-5-метил-2-пирролидиноны. Последние могут применяться в качестве альтернативы N-метил-2-пирролидону (NMP), а также в производстве поверхностно-активных веществ и биологически активных соединений [1].

Восстановительное аминирование сложных эфиров левулиновой кислоты (например, этил левулината) первичными аминами на гетерогенных катализаторах с использованием молекулярного водорода в качестве восстановителя является привлекательным подходом для получения N-алкил-5-метил-2-пирролидонов [1, 2]. Эта реакция была успешно реализована в присутствии катализаторов, содержащих благородные металлы (Pt, Pd и Ru), однако высокая стоимость и ограниченная доступность платиновых металлов стимулировали интерес к катализаторам на основе более доступных элементов [2]. Основная масса исследований по данной тематике проводилась в автоклавных реакторах периодического действия. Между тем, использование проточных реакторов обеспечивает более эффективное трехфазное взаимодействие газ-жидкость-катализатор, облегчает масштабирование, повышают производительность и безопасность процесса.

Ранее нами была разработана экологически безопасная 2х стадийная процедура восстановительного аминирования ароматических альдегидов первичными аминами, которая включает некаталитическую стадию конденсации реагентов при комнатной температуре и последующее восстановление образовавшегося имина молекулярным водородом на гетерогенном металлическом катализаторе в проточном реакторе [3, 4]. В настоящей работе мы исследовали эффективность данного подхода для получения N-гексил-5-метил-2-пирролидона (HMP) по реакции этил левулината (EL) и *н*-гексиламина (HA) с использованием никель-фосфидных катализаторов (рис. 1).

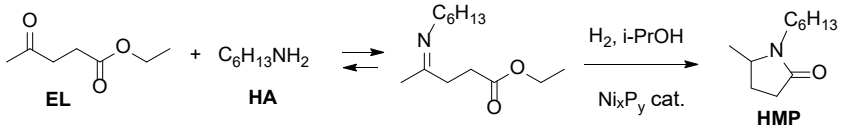



*Рис. 1. Двух-стадийное восстановительное аминирование этил левулината н-гексиламином с использованием никель-фосфидных катализаторов*

## УД-II-37

Нанесённые катализаторы, содержащие 2.5% Ni, были приготовлены пропиткой $SiO_2$ или γ-$Al_2O_3$ водным раствором $Ni(OAc)_2$ и $(NH_4)_2HPO_4$ (образцы, полученные с использованием фосфатов, обозначены буквой «**A**») или $Ni(OH)_2$ и $H_3PO_3$ (образцы, полученные с использованием фосфитов, обозначены буквой «**I**») при мольном отношении Ni:P = 1:2 с последующей сушкой и восстановлением в потоке водорода [5]. Массивный катализатор $Ni_2P$ синтезирован согласно ранее описанной методике [6]. Приготовленные образцы были охарактеризованы методами элементного анализа, низкотемпературной адсорбции азота, $H_2$-ТПВ, $NH_3$-ТПД, РФА, ПЭМ и $^{31}P$ твердотельного ЯМР. Каталитические эксперименты проводили в проточном реакторе при 170 °C и давлении водорода 20 бар [5]. Реакционную смесь получали конденсацией EL и HA (EL:HA = 1:1) при комнатной температуре в течение 16 часов с последующим растворением в изопропаноле (общая концентрация левулината 0,05 М). Состав продуктов реакции определяли методами ГХ и ГХ-МС.

Согласно полученным результатам, выход целевого продукта (HMP) зависит, как от природы носителя, так и от P-содержащего прекурсора. Катализатор $Ni_2P/SiO_2$_A, приготовленный с использованием $(NH_4)_2HPO_4$ обеспечивает образование HMP с 83% выходом, тогда как в случаи образца $Ni_xP_y/Al_2O_3$_A выход целевого продукта достигал 77%. В тоже время катализатор $Ni_2P/SiO_2$_I, полученный из $H_3PO_3$, и массивный $Ni_2P$ продемонстрировали значительно более низкую гидрогенизационную активность. Важно отметить, что если реакцию проводили без предварительной конденсации EL и HA, то выход HMP на катализаторах $Ni_2P/SiO_2$_A и $Ni_xP_y/Al_2O_3$_A снижается до 52 и 62% соответственно. Кроме того, использование нанесённых металлических катализаторов 2.5% $Ni/SiO_2$ и 2.5% $Ni/Al_2O_3$ вместо фосфидных образцов приводит к снижению выхода целевого продукта до 40-42%.

В работе также было изучено влияние температуры, давления водорода, времени контакта и природы растворителя на свойства катализатора $Ni_2P/SiO_2$_A.

**Литература:**

[1] Barbaro P., Liguori F., Oldani C., Moreno-Marrodan C. // Adv. Sustainable Syst. 2020. V.4. № 1900117.
[2] Chieffi G., Braun M., Esposito D. // ChemSusChem. 2015. V.8. P. 3590-3594.
[3] Nuzhdin A.L., Bukhtiyarova M.V., Bukhtiyarova G.A. // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2020. V.95. P. 3292-3299.
[4] Nuzhdin A.L., Simonov P.A., Bukhtiyarova G.A., Eltsov I.V., Bukhtiyarov V.I. // Mol. Catal. 2021. V.499. № 111297.
[5] Deliy I.V., Shamanaev I.V., Aleksandrov P.V., Gerasimov E.Yu., Pakharukova V.P., Kodenev E.G., Yakovlev I.V., Lapina O.B., Bukhtiyarova G.A. // Catalysts. 2018. V.8. № 515.
[6] Wang Y., Liu F., Han H., Xiao L., Wu W. // ChemistrySelect. 2018. V.3. P. 7926-7933.

## УД-II-38

# Факельные газы, производство электричества, майнинг криптовалюты, утилизация углекислого газа и производство водорода. Что их объединяет?

Усков С.И.[1], Потемкин Д.И.[1,2], Снытников П.В.[1]
*1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*
*2 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*
*pvsnyt@catalysis.ru*

В связи с постепенным переходом к безуглеродной энергетике водородные технологии приобретают все большую актуальность. Однако быстрый переход к повсеместному использованию водорода затруднен из-за дефицита разветвленной инфраструктуры его производства, хранения и транспортировки.

Энергетика – очень инерционная отрасль и отказ от добычи и использования углеводородов с одновременным переходом на возобновляемые источники энергии может потребовать десятки лет. Для ускорения такого перехода правительствами многих стран разрабатываются планы и утверждаются соответствующие долгосрочные стратегические программы развития энергетической отрасли. При этом природный катаклизм и последовавший за ним энергетический коллапс, поразивший зимой 2021 года многие европейские страны (в первую очередь Германию) и США (замерзавший Техас, волна блэкаутов по многим южным штатам), показывает, что только одного введения в эксплуатацию новых электрогенерирующих мощностей, работающих на возобновляемых источниках энергии, недостаточно. Для устойчивого функционирования такой энергосистемы необходимы значительные резервные мощности, которые будут сглаживать неравномерность выработки электроэнергии за счет возобновляемых источников энергии. Дополнительную нагрузку на энергогенерирующую систему в ближайшие годы будут оказывать новые нарождающиеся отрасли – обозначившаяся электрификация автотранспорта, введение в эксплуатацию различных центров обработки данных, в том числе нацеленных на майнинг криптовалюты [1,2]. Так, например, по разным оценкам сеть биткоина для обработки транзакций в 2019 году потребляла от 77,8 до 87,1 ТВт*ч в год [2]. Углеродный след мирового майнинга при этом оценивался от 37 до 69 млн тонн [3,4]. Из-за недостатка электроэнергии, вырабатываемой возобновляемыми источниками энергии большая доля электроэнергии, используемая для майнинга, вырабатывается на угольных электростанциях. Для снижения экологического ущерба необходимо, чтобы эта отрасль развивалась преимущественно за счет использования возобновляемых источников энергии: солнца, ветра, воды, использования гидротермальной энергии, переработки отходов. Одним из типов таких отходов являются факельные углеводородные газы. Миллиарды кубометров газа теряются на факельных установках из-за отсутствия необходимой транспортной, перерабатывающей инфраструктуры или отсутствия экономической эффективности полезной переработки. Факельному сжиганию до сих пор подвергается и попутный нефтяной газ, и газы сепарации, получаемые на установках кондиционирования газа, и сланцевый газ, и нефтезаводские газы. Так, например, в 2018 году крупнейшие нефтяные компании совокупно

сожгли 145 млрд м³ попутного газа, что соответствует выбросам 350 млн тонн углекислого газа.

Сложность прямого использования попутного газа в качестве топлива для энергоустановок с целью выработки электроэнергии – многокомпонентный непостоянный состав. Такие газовые смеси состоят в основном из метана и его гомологов с некоторыми инертными компонентами, такими как $CO_2$, $N_2$. Использование ПНГ без какой-либо подготовки в энергоустановках на основе газопоршневых двигателей внутреннего сгорания или газовых турбин приводит к быстрому их износу и выходу из строя. Альтернативным подходом является низкотемпературная паровая конверсия легких C2+-углеводородов в $CH_4$, $CO_2$ и $H_2$ на никелевых катализаторах при 250-350 °C и мольном отношении $H_2O/C_{C2+}$ =0.5-1, которая позволяет привести калорийность, индекс Воббе и метановое число газовой смеси в соответствие с требованиями, предъявляемыми к топливу для энергоустановок. Такой подход позволяет дополнительно получать из факельных газов электроэнергию в количестве около 500 ТВт*ч в год (сопоставимо с общемировым энергопотреблением всей совокупной банковской системы), которая может быть напрямую монетизирована за счет майнинга криптовалюты с получением, например, около 4,8 млн биткоинов ежегодно (согласно текущим значениям хэшрейта). Углекислый газ, выделяющийся в процессе работы энергоустановки можно поглощать и производить его захоронение непосредственно в местах нефтедобычи. Хорошо известно, что закачка углекислого газа позволяет увеличивать нефтеотдачу пласта, особенно эффект проявляется в случае трудноизвлекаемой нефти. Большая доля попутного нефтяного газа сжигается в факелах в северных районах США, Канады, России. Так как на выходе из энергоустановки и майнинговой фермы выделяется вода, углекислый газ и тепло, то этот ресурс можно использовать для отопления тепличных хозяйств и дополнительной утилизации $CO_2$, решая проблему снабжения продовольствием (свежими овощами и зеленью) труднодоступных северных регионов.

Применение подобного комплексного подхода может помочь в формировании рынка квот по утилизации $CO_2$, сделав его экономически привлекательным. В этом случае квоты на выбросы углекислого газа формируются в местах добычи углеводородов, а реализуются, например, на заводах по производству водорода по реакции паровой конверсии природного газа, там, где прямое улавливание, транспортировка и захоронение углекислого газа экономически неоправданно.

**Благодарности:** Работа частично выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-29-24015_мк, а также при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390009-1)

**Литература:**

[1] Extance A. // Nature. 2015. V.526, P. 21–23.
[2] de Vries A. // Joule. 2019. V. 3 P. 893–898.
[3] Foteinis S. // Nature. 2018. V. 554, P. 169.
[4] Mora C., Rollins R.L., Taladay K., Kantar M.B., Chock M.K., Shimada M., Franklin E.C. // Nature Clim Change. 2018. V. 8. P. 931–933.

## УД-II-39

# Катализаторы углекислотной конверсии метана и этанола: синтез в сверхкритических спиртах и исследование каталитической активности

Симонов М.Н.[1,2], Арапова М.В.[1], Беспалко Ю.Н.[1], Валеев К.Р.[1],
Смаль Е.А.[1], Федорова В.Е.[1], Садыков В.А.[1,2]
*1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*
*2 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*
*smike@catalysis.ru*

Углекислотная конверсия метана (УКМ) является перспективным способом утилизации двух парниковых газов ($CO_2$ и $CH_4$), а также модельной реакцией трансформации биотоплив. Катализаторы на основе никеля интенсивно исследуют, поскольку для них достигается высокая активность при невысокой стоимости. Основным недостатком таких катализаторов является образование углерода на их поверхности с последующей дезактивацией из-за блокировки активных центров. Одним из способов решения этой проблемы является использование оксидов с высокой подвижностью кислорода в качестве носителей, которые должны способствовать газификации предшественников кокса. Количество кислорода, которое может выделяться в восстановительных условиях и поглощаться при окислении, или емкость по кислороду (oxygen storage capacity, OSC) может быть увеличено путем введения в состав таких оксидов различных катионов. Это приводит к изменению параметра решётки оксида, и, следовательно, к росту подвижности кислорода.

В работе были синтезированы смешанные оксиды церия и циркония, допированные Nb и Ti. На их основе приготовлены Ni-содержащие катализаторы, проведены характеризация физико-химическими методами и испытания в реакции УКМ, а также в перспективной реакции углекислотной конверсии этанола (УКЭ). Было выбрано базовое соотношение [Ce] / [Zr] = 3/1, поскольку ранее было показано, что катализаторы данного состава являются наиболее стабильными среди других катализаторов на основе оксидов церия-циркония в паровой конверсии метана [1]. Для сравнения, оксидные носители были приготовлены двумя способами, а именно традиционным цитратным методом и путем непрерывного сольвотермического синтеза в сверхкритических спиртах в проточном режиме [2,3].

Полученные образцы, в том числе допированные Nb и Ti, представляют собой смешанные оксиды церия-циркония с кубической структурой флюорита. Небольшие количества примесей оксида циркония $ZrO_2$ наблюдаются для образцов CeTiZr, приготовленных цитратным способом. Образцы, полученные методом сверхкритического синтеза, являются однофазными с равномерным пространственным распределением катионов. Данные рентгеновской дифракции, комбинационного рассеяния света и спектроскопии диффузного отражения свидетельствуют об увеличении количества кислородных вакансий в структуре флюорита при допировании катионами Nb и Ti. Катализатор на основе оксида церия-циркония, допированного одновременно титаном и ниобием, в реакции УКМ является наиболее активным и стабильным из исследованных. Удельная каталитическая активность (таблица 1) увеличивается более чем в два раза после введения Nb и Ti, что может быть

связано с увеличением подвижности кислорода оксидного носителя и изменением силы взаимодействия металл-носитель. Было показано, что модификация носителя приводит к росту удельной каталитической активности, причем наибольшее значение достигается для образца, содержащего одновременно Ti и Nb. Серия катализаторов, полученных в сверхкритических условиях, была также исследована в реакции углекислотной конверсии этанола, показано, что ряд активностей образцов совпадает с таковым в реакции УКМ. Таким образом, введение допирующих катионов является перспективным способом увеличения активности катализаторов конверсии метана и этанола.

Таблица 1. Удельная каталитическая активность в реакциях УКМ ($TOF_1$) и УКЭ ($TOF_2$) в присутствии синтезированных катализаторов. Количество поверхностных атомов никеля рассчитано по данных хемосорбции CO. Условия реакции: температура 700°C, время контакта 10 мс, реакционная смесь 15% $CH_4$ + 15% $CO_2$ (УКМ) или 2% $C_2H_5OH$ + 2 % $CO_2$ (УКЭ).

| Образец | $N_{Ni}$, моль $г^{-1}_{кат}$ | $TOF_1$, $с^{-1}$ | $TOF_2$, $с^{-1}$ |
|---|---|---|---|
| Ni-CeZr-sc | $7.09\ 10^{-5}$ | 3.7 | 2.1 |
| Ni-CeTiZr-sc | $4.98\ 10^{-5}$ | 7.6 | 5.1 |
| Ni-CeNbZr-sc | $3.37\ 10^{-5}$ | 8.2 | 10.0 |
| Ni-CeTiNbZr-sc | $3.39\ 10^{-5}$ | 9.0 | |

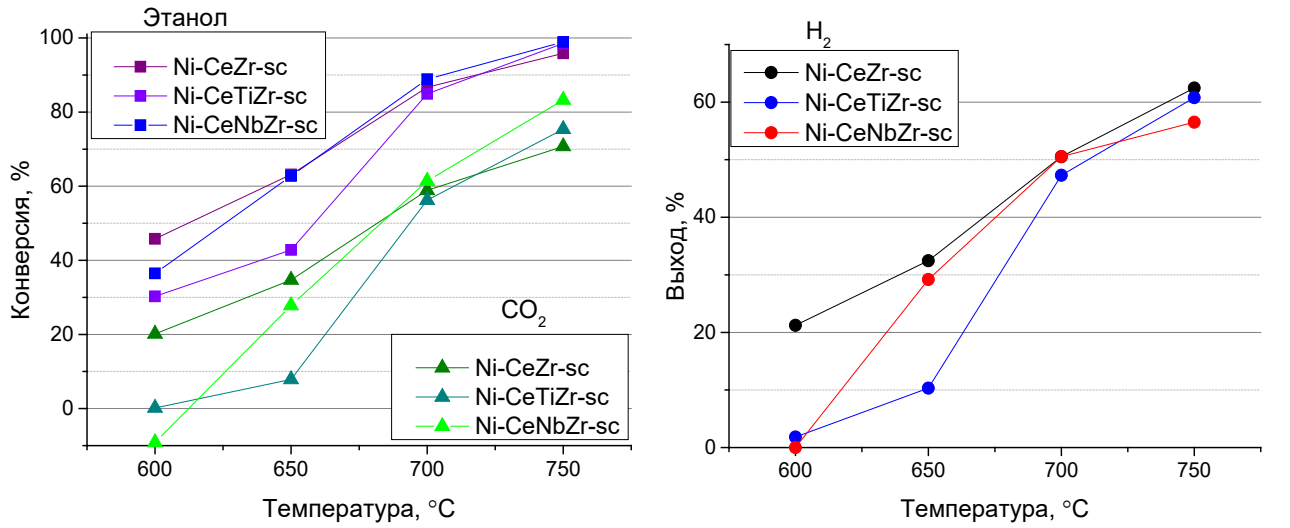



*Рисунок 1. Зависимость конверсии реагентов и выхода водорода в зависимости от состава катализаторов. Условия: T=700 °C, τ=10 мс, реакционная смесь 2 % этанола +2 % $CO_2$.*

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 18-73-10167.

**Литература:**

[1] Laosiripojana N.; Assabumrungrat S. Methane steam reforming over Ni/Ce-ZrO2 catalyst: Influences of Ce-ZrO2 support on reactivity, resistance toward carbon formation, and intrinsic reaction kinetics // Appl. Catal. A Gen. 2005. V. 290. P. 200–211.

[2] Simonov M., Bespalko Y., Smal E., Valeev K., Fedorova V., Krieger T., Sadykov V. Nickel-Containing Ceria-Zirconia Doped with Ti and Nb. Effect of Support Composition and Preparation Method on Catalytic Activity in Methane Dry Reforming // Nanomaterials. 2020. V. 10. N 7. P. 1281:1-19. DOI:10.3390/nano10071281.

[3] Bespalko Y., Smal E., Simonov M., Valeev K., Fedorova V., Krieger T., Cherepanova S., Ishchenko A., Rogov V., Sadykov V. Novel Ni/Ce(Ti)ZrO2 Catalysts for Methane Dry Reforming Prepared in Supercritical Alcohol Media // Energies. 2020. V. 13. N 13. P. 3365:1-24. DOI:10.3390/en13133365.

## УД-II-40
## Катализаторы на основе смешанных $Mn_xCr_{3-x}O_4$ оксидов для паровой конверсии этанола

Смаль Е.А.[1], Симонов М.Н.[1,2], Кригер Т.А.[1], Рогов В.А.[1,2], Глазнева Т.С.[1], Сараев А.А.[1], Ищенко А.В.[1,2], Еремеев Н.Ф.[1], Садовская Е.М.[1], Садыков В.А.[1,2]
*1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*
*2 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*
*alageizia@mail.ru*

Рост населения, промышленный прогресс и развитие транспортной отрасли привели к значительному увеличению мирового потребления энергии и загрязнению окружающей среды продуктами сгорания топлив, в связи с чем появилась необходимость развивать возобновляемые и экологически чистые источники энергии. Одно из основных направлений развития энергетики на их основе - трансформация биотоплив в водород и синтез-газ. Среди различных процессов получения водорода паровая конверсия позволяет получать наибольший выход водорода. В качестве модельного топлива для исследований часто используют этанол, поскольку он является самым крупнотоннажным биотопливом.

Основной проблемой катализаторов паровой конверсии является образование углерода на их поверхности, что приводит к снижению активности. Высокая активность и стабильность к зауглероживанию могут быть достигнуты, когда частицы нанесенного металла стабилизированы на поверхности оксидов с высокой кислородной подвижностью.

В данной работе в качестве катализаторов паровой конверсии этанола были исследованы смешанные Mn-Cr оксиды с нанесёнными металлами (Ni и Ru) [1]. Для приготовления носителей использовали метод Пекини, нанесение активных компонентов в количестве 2 вес.% проводили пропиткой оксидов по влагоёмкости. Образцы были прокалены при температурах 500-900°C.

Структурные и морфологические свойства образцов были исследованы комплексом физико-химических методов (РФА, ПЭМВР, РФЭС, ИК-спектроскопия адсорбированного CO), для изучения подвижности кислорода катализаторов использовали ТПВ водородом и изотопный обмен кислорода с $C^{18}O_2$. Испытания катализаторов в паровой конверсии этанола в концентрированной смеси (10% $C_2H_5OH$ + 40% $H_2O$ в $N_2$) проводили в проточной установке при атмосферном давлении и температурах 500-700°C.

Согласно данным РФА, образцы содержат в своём составе несколько фаз, фаза кубической Mn-Cr шпинели появляется при содержании марганца 10-65 ат.%, размер кристаллитов ~ 10 нм. Нанесенные Ni и Ru встраиваются в поверхностные слои фазы шпинели. В ходе реакции происходит их восстановление и сегрегация из поверхностных слоёв оксидов с образованием наночастиц металлов с типичными размерами <10 нм.

Для всех образцов нанесение рутения приводит к понижению температуры восстановления по сравнению с исходным оксидом на 40-80°C, что свидетельствует о сильном взаимодействии между нанесёнными металлами и носителем. В то же время с увеличением содержания марганца в носителе возрастает количество поглощенного водорода.

## УД-II-40

Кривые температурно-программированного изотопного обмена с $C^{18}O_2$ на катализаторах (2%Ni+2%Ru)/$Mn_xCr_{3-x}O_4$ представлены на рисунке 1. Для образцов, прокаленных при 700°C, обмен начинается при ~ 250°C. Коэффициент диффузии кислорода, рассчитанный на основе изотопного обмена, возрастает с увеличением содержания марганца. Тенденция к увеличению объемной подвижности кислорода коррелирует с данными ТПВ.

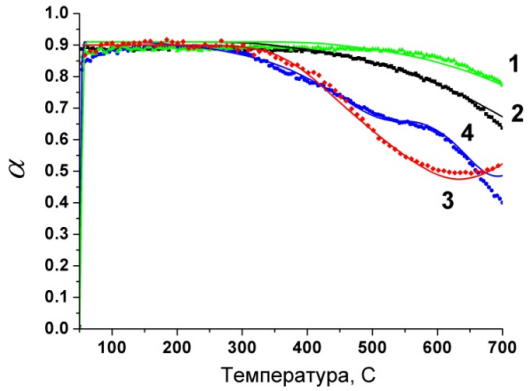



*Рис. 1. Кривые изотопного обмена на катализаторах: 1 – NiRu-Mn0.3Cr2.7, 2 – NiRu-MnCr2, 3 – NiRu-Mn2Cr, 4 – NiRu-Mn2.7Cr0.3, прокаленных при 700°C. Точки - эксперимент, линия - результат моделирования.*

Свойства поверхности предварительно восстановленных катализаторов на основе $MnCr_2O_4$ были исследованы методом низкотемпературной ИК-спектроскопии адсорбированного CO. В спектрах присутствуют полосы физически адсорбированного CO, адсорбции CO на катионах носителя, а также полосы, относящиеся к мостиковым и линейным карбонилам, причём наблюдается преобладание линейных форм. Для образца с нанесёнными совместно Ni и Ru форма спектра отличается от образцов, содержащих только один нанесенный металл, что свидетельствует об изменении локального окружения металлов за счёт образования сплавов.

Испытания катализаторов (2%Ni+2%Ru)/$Mn_xCr_{3-x}O_4$ в реакции паровой конверсии этанола показали, что наибольшую активность проявляет образец на основе состава $MnCr_2O_4$. Он обеспечивал высокую конверсию этанола уже при 500°C, и самый высокий выход водорода - 60% при 700°C. Величина TOF для катализаторов при 500°C возрастает в зависимости от носителя в ряду: Mn0.3Cr2.7 (0.88) < Mn2Cr (1.13) < Mn2.7Cr0.3 (1.36) < MnCr2 (3.28). На основании каталитических испытаний и данных РФА можно сделать вывод, что высокая активность связана с присутствием фазы кубической шпинели $MnCr_2O_4$ в составе носителя.

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

**Литература:**

[1] E.A. Smal et al. // Appl. Catal. B 2021, V. 283, P. 119656.

## УД-II-41

# Каталитический мембранный реактор для процессов получения высокоочищенного водорода и ценных мономеров из органического сырья различного происхождения

Федотов А.С.[1], Цодиков М.В.[1], Уваров В.И.[2], Алымов М.И.[2], Paul S.[3], Dumeignil F.[3]

*1 – ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Ленинский просп., 29, Москва, 119991 Россия*

*2 – Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, ул. Акад. Осипяна, 8, Черноголовка, 142432 Россия*

*3 – Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, ENSCL, Univ. Artois, UMR 8181 - UCCS - Unité de Catalyse et Chimie du Solide, F-59000 Lille, France*

*alexey.fedotov@ips.ac.ru*

Последние годы во всём мире характеризуются значительным ростом исследований в области повышения эффективности традиционных процессов получения важнейших продуктов нефтехимии и альтернативных энергоносителей, а также поиском новых подходов и инженерных решений для создания прорывных технологий их производства. Этому во многом может способствовать использование оригинальных каталитических реакторов кассетного типа на основе пористых керамических каталитических конвертеров, полученных самораспространяющимся высокотемпературным синтезом и золь-гель методом. Применение подобных реакторов принципиально возможно к широкому спектру современных гетерогенно-каталитических процессов на основе сырья ископаемого, биологического и синтетического происхождения, в частности, для процессов получения синтез-газа и высокоочищенного водорода, необходимых для питания современных топливных элементов, а также для дегидрирования различных углеводородов в такие востребованные мономеры, как пропилен, 1,3-бутадиен, изопрен, стирол и альфа-метилстирол.

С использованием каталитической мембранной технологии разработан двухстадийный процесс дегидратации-дегидрирования с целью получения 1,3-бутадиена и изопрена из н-бутанола и изоамилового спирта, соответственно. Обнаружено, что на Re-W-содержащем конвертере при 500 $^{o}$C выход 1,3-бутадиена составляет ~30 мол. %, что значительно превышает известные промышленные показатели, получаемые на традиционном гранулированном Fe-Cr-содержащем катализаторе при 650 $^{o}$C. При этом за ~10 ч работы катализатора снижение его активности не наблюдалось, в отличии от промышленных решений, в которых стадия регенерации осуществляется каждые 8-15 мин [1].

Установлено, что в процессе дегидрирования этилбензола и кумола на Re-W содержащем конвертере при 600 – 625 $^{o}$C производительность, соответственно, по стиролу и альфа-метилстиролу в 23 – 25 раза больше, чем на традиционных насыпных катализаторах, при этом за 6 ч эксперимента степень зауглероженности конвертера не превышает 5 мас. % [2].

С использованием современных структурных методов анализа установлена эволюция структуры нанесённых наноразмерных Re-W каталитических компонентов, а также показано их равномерное распределение на поверхности пористого корундового носителя, что говорит

об эффективности использованного золь-гель метода для формирования высокодисперсных тонких плёночных каталитических покрытий в виде «ансамбля нанореакторов», проявляющих повышенную активность в процессах дегидрирования.

Преимущество оригинального мембранного реактора на основе пористого керамического каталитического конвертера по сравнению с традиционным реактором со стационарным слоем насыпного катализатора, заключается в улучшенном тепло- и массопереносе реагентов за счёт их принудительной диффузии в пространственно ограниченном объёме каталитических каналов конвертера величиной 1-3 мкм. А применение в составе устройства реактора палладийсодержащей мембраны, позволяет одновременно извлекать дополнительное количество высокоочищенного водорода из зоны реакции [3].

Таким образом, использование каталитического мембранного реактора для осуществления процессов риформинга, дегидрирования и выделения высокоочищенного водорода создает предпосылки для разработки нового поколения малогабаритных химических реакторов.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, Соглашение № 17-13-01270-П.

**Литература:**

[1] Fedotov, A., Konstantinov, G., Uvarov, V., Tsodikov, M., Paul, S., Heyte, S., ... & Dumeignil, F. (2019). The production of 1, 3-butadiene from bio-1-butanol over Re-W/α-Al2O3 porous ceramic converter. Catalysis Communications, 128, 105714.

[2] Fedotov, A. S., Uvarov, V. I., Tsodikov, M. V., Paul, S., Simon, P., Marinova, M., & Dumeignil, F. (2021). Production of styrene by dehydrogenation of ethylbenzene on a [Re, W]/γ-Al2O3 (K, Ce)/α-Al2O3 porous ceramic catalytic converter. Chemical Engineering and Processing-Process Intensification, 160, 108265.

[3] Fedotov, A. S., Antonov, D. O., Uvarov, V. I., & Tsodikov, M. V. (2018). Original hybrid membrane-catalytic reactor for the Co-Production of syngas and ultrapure hydrogen in the processes of dry and steam reforming of methane, ethanol and DME. International Journal of Hydrogen Energy, 43(14), 7046-7054.

# УД-II-42
# Механохимический синтез слоистых гидроксидов как предшественников носителей и катализаторов

Степанова Л.Н.[1], Бельская О.Б.[1], Лихолобов В.А.[2]
*1 – Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Омск, Россия*
*2 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*
*Lchem@yandex.ru*

Слоистые двойные гидроксиды (СДГ) – это уникальный класс неорганических соединений с общей формулой $[M^{II}_{1-x}M^{III}_{x}(OH)_2]^{x+}A^{n-}_{x/n} \bullet mH_2O$, где $M^{II}$, $M^{III}$ – двух и трёхвалентные катионы металлов в слоях, $A^{n-}$ - гидратированные анионы в межслоевом пространстве. Прокаливание СДГ приводит к формированию смешанных оксидов, обладающих умеренной и легко регулируемой основностью, а также развитой удельной поверхностью. СДГ применяют в качестве адсорбентов, предшественников носителей и катализаторов. Широкая сфера применения СДГ требует развития новых эффективных методов их синтеза.

Традиционным способом синтеза СДГ является метод соосаждения. Несмотря на свою простоту и хорошую воспроизводимость составов получаемых соединений, данный способ синтеза является многостадийным, длительным, а также приводит к образованию большого количества щелочных промывных вод, требующих утилизации. Альтернативным способом получения СДГ является механохимический метод, предполагающий протекание твердофазной реакции между исходными реагентами при механическом воздействии на них. Механохимический метод является быстрым, безотходным, а количество образующихся промывных вод в нём минимально. В связи с этим исследование возможностей механохимического метода при синтезе СДГ является актуальной задачей.

В данной работе механохимическим методом были получены СДГ различного катионного (MgAl-, LiAl-, NiAl-, CoAl-, MgNiAl-, MgCoAl-СДГ) и анионного ($CO_3^{2-}$, $OH^-$) состава. Была выполнена оптимизация условий механохимического синтеза (состав исходной смеси, материал мелющих тел, ускорение мелющих тел, время проведения механической активации, наличие дополнительной стадии водной обработки материала после активации) для получения однофазных систем. Для MgAl-СДГ, а также формирующихся на их основе смешанных оксидов, детально изучены фазовые превращения, происходящие при разных значениях ускорения мелющих тел и времени проведения активации. Исследованы текстурные и кислотно-основные свойства смешанных оксидов, формирующихся при прокаливании MgAl-СДГ и LiAl-СДГ с разными межслоевыми анионами. Продемонстрирована возможность целенаправленного изменения общей основности и соотношения числа основных центров разной силы путём изменения соотношения Mg/Al, природы межслоевого аниона и введения более щелочного металла (Li). Изучены стадии формирования смешанных оксидов и восстановления металла в составе Ni и Co-содержащих оксидов, полученных на основе СДГ, синтезированных механохимическим способом.

Возможность использования образцов, полученных механохимическим методом, в качестве катализаторов и носителей для катализаторов продемонстрирована в различных

типах реакций. Показана высокая каталитическая активность систем на основе MgAl- и LiAl-СДГ в реакции альдольной конденсации фурфурола с ацетоном. Степень превращения фурфурола, а также селективность образования продуктов реакции можно регулировать природой и соотношением катионов в слоях СДГ. Катализаторы, полученные после стадий прокаливания и восстановления Mg(Co, Ni)Al-СДГ, оказались активными в реакции аквафазного гидрирования фурфурола. При этом Co-содержащие катализаторы продемонстрировали высокую селективность (выше 98%) образования фурфурилового спирта. Закрепление хлоридных комплексов платины на поверхности MgAl-СДГ, синтезированных механохимическим методом, способствовало формированию нанесённых катализаторов, не уступающих по своим свойствам образцам, полученным с использованием СДГ, синтезированных методом соосаждения, в реакции дегидрирования пропана.

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

# УД-II-43
# Синтез и характеризация псевдобемита - предшественника алюмооксидных носителей и катализаторов

Данилевич В.В., Надеина К.А., Герасимов Е.Ю., Шефер К.И., Климов О.В., Носков А.С.
*Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*
*dvv@catalysis.ru*

Гидроксиды алюминия со структурой бемита или псевдобемита используют для синтеза γ–$Al_2O_3$, который находит широкое применение как катализатор [1], носитель активного компонента катализатора [2] и адсорбент [3]. Основную массу (псевдо)бемита как в исследовательских целях, так и в промышленных масштабах, получают осаждением алюминийсодержащих растворов или гидролизом алкоголятов. К недостаткам первого способа можно отнести образование большого количества химически загрязненных сточных вод – не менее 200 $м^3$/1 т $Al_2O_3$, а второго – высокую стоимость сырья, спирта и металлического алюминия , и, как следствие, конечного продукта.

В институте катализа СО РАН разработан малоотходный и энергоэффективный способ получения псевдобемита из активного гидроксиоксида алюминия – продукта быстрой термической обработки гидраргиллита [4]. Активный гидроксиоксид алюминия общей формулой $Al_2O_3 \cdot (3\text{-}z)H_2O$ (где z=2,6-2,7) подобен χ-$Al_2O_3$, и, в отличие от своего предшественника гидраргиллита, характеризуется наличием пятикоординированных по кислороду катионов алюминия, высокой удельной площадью поверхности – 250 $м^2$/г, развитой системой микро- и мезопор.

Гидратация активного гидроксиоксида алюминия в «мягких» условиях приводит к образованию неоднородного по фазовому составу гидроксида алюминия, включающего в себя «аморфную» составляющую и псевдобемит, которые при дальнейшей термической обработке переходят в смешенный χ- и γ–$Al_2O_3$ с объемом микро- и мезопор не более 0,35-0,4 $см^3$/г при среднем диаметре пор 2-4 нм. В «жестких» гидротермальных условиях из активного гидроксиоксида алюминия синтезируют преимущественно однородный по составу (псевдо)бемит. В результате термической обработки такого гидроксида алюминия получают γ–$Al_2O_3$, чей объем пор превышает 0,5 $см^3$/г, а средний размер пор составляет 7-13 нм и более.

В данной работе помимо «стандартного» псевдобемита, получаемого из активного гидроксиоксида алюминия в гидротермальных условиях, рассмотрены гидроксиды и оксиды алюминия, допированные различными химическими элементами, такими как S, B, Si и La.

Допирование различными металлами и неметаллами псевдобемита и оксида алюминия на стадиях их синтеза позволяет получать носители и алюмооксидные катализаторы с улучшенными характеристиками.

Показано, что морфология частиц псевдобемита, его фазовый и химический состав зависят от условий синтеза, источника модифицирующей добавки и способа ее введения, что так же находит своё отражение в изменении физико-химических характеристиках оксида алюминия, получаемого пластификацией гидроксида алюминия в присутствии электролита, его экструзией через формовочную фильеру и завершающей термической обработкой.

При определенных условиях формируются изолированные ионы модификатора на поверхности гидроксида и оксида алюминия.

На рисунке 1 представлено изображение гидроксида алюминия, выполненное методом HAADF-STEM. На частице наблюдаются кристаллиты гидроксида алюминия со средним размером 10-15 нм с изолированными катионами La, фиксируемыми на поверхности гидроксида алюминия в виде ярких контрастных точек с размером порядка 0,1 нм, что соответствует размеру лантана.

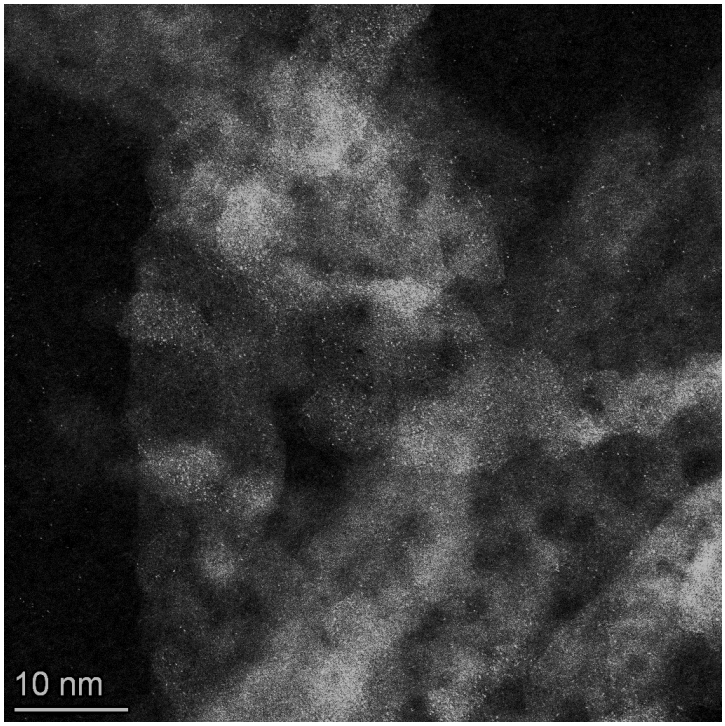



*Рис. 1. Изображение изолированных катионов лантана на поверхности гидроксида алюминия, полученное методом HAADF-STEM*

В настоящее время, получение изолированных ионов/атомов является мощным и динамично развиваемым методом, который приводит не только к резкому снижению затрат за счет более рационального использования модифицирующих элементов, но и к заметному увеличению каталитической активности и селективности катализаторов.

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

**Литература:**

[1] Ivanova A.S. // Kinetics and Catalysis. 2012. V. 53. P. 425-439.
[2] Busca G. // Advances in Catalysos. 2014. V. 57. P. 319-4040
[3] Fleming H.L. // Studies in Surface Science and Catalysis. 1999. V. 120 A. P. 561-585.
[4] Danilevich V., Klimov O., Nadeina K., et al. // Superlattices and Microstructures. 2018. V. 120. P. 148-160.

## УД-II-44

# Высокодисперсные катализаторы на основе сульфидов переходных металлов для гидроконверсии обводненного нефтяного сырья и бионефти

Вутолкина А.В.[1], Байгильдин И.Г.[1], Максимов А.Л.[1,2], Караханов Э.А.[1]

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

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

*annavutolkina@mail.ru*

С целью удовлетворения растущего спроса на жидкие топлива в условиях ограниченности ископаемых ресурсов в мировой промышленности наблюдаются тенденция к вовлечению в переработку тяжелого нефтяного и нетрадиционного углеродсодержащего сырья, в частности, бионефти – продукта пиролитической переработки биомассы. При этом большинство технологий не ориентированы на переработку сырья с высоким содержанием воды, смол, асфальтенов, гетероатомных соединений, что отрицательно сказывается на качестве получаемых продуктов. Достижение желаемых показателей обеспечивается, в основном, путем ужесточения условий, что повышает износ оборудования, снижает срок службы катализаторов и делает производство нерентабельным. При переработке тяжелых нефтей основные проблемы связаны с высоким содержанием в них гетероатомных и асфальтосмолистых соединений, что обусловливает высокую вязкость сырья. В случае бионефти помимо воды ограничения также накладывает высокое содержание кислорода, представленного низкомолекулярными карбонильными соединениями (альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты и т.д.) и, если речь идет о лигноцеллюлозной биомассе, производными сахаров (фурфурол, фуран и т.д.), соединениями фенольного ряда. Это обусловливает высокую кислотность бионефти, коррозионную активность, склонность к полимеризации, нестабильность при хранении [1]. В связи с этим разработка альтернативных технологий, направленных на обезвоживание и обеспечивающих преобразование асфальтенов и смол с целью уменьшения вязкости сырья, а также удаление гетероатомных соединений, является чрезвычайно важной и актуальной задачей, поскольку позволит вовлекать его в классические процессы и откроет широкие перспективы для получения продуктов с высокой добавленной стоимостью. Как правило, обезвоживание является отдельной стадией и осуществляется путем центрифугирования и экстракции. Однако, эти методы ресурсозатратны и малоэффективны, поскольку в этом случае вода образует с органической частью стабильную псевдоэмульсию [1]. В связи с этим, перспективными являются методы, позволяющие вовлекать воду в процесс и использовать ее в качестве источника водорода. Примером такого процесса является реакция водяного газа, в ходе которой вода взаимодействует с монооксидом углерода с образованием углекислого газа и водорода. Последний может вовлекаться в реакции гидропревращения ароматических и гетероатомных соединений. В качестве катализаторов совместного процесса предполагается использование систем на основе переходных металлов, активных как в реакции водяного газа, так и в гидрировании [2,3]. Протекание реакции на одних и тех же активных центрах обеспечит

контакт реагентов, а, значит, и эффективное превращение молекул сырья в нафтеновые и нафтеноароматические углеводороды. Однако в случае тяжелого нефтяного сырья превращение стерически-затрудненных углеводородов может быть затруднено вследствие диффузионных ограничений, возникающих при адсорбции «громоздких» молекул в порах носителя (оксид алюминия, цеолиты). Кроме того, вследствие перестройки структуры носителя под воздействием высоких температур и водяного пара классические катализаторы быстро дезактивируются. Решением этой проблемы может служить использование катализаторов без носителя, распределенных в углеводородной среде. Активная фаза таких систем формируется непосредственно в реакционной среде в ходе высокотемпературного разложения-сульфидирования прекурсоров металлов, что позволяет частицам активного компонента «адаптироваться» к реакционной системе. Ненанесенные катализаторы характеризуются высоким содержанием активной фазы, а размер их частиц обеспечивает доступ молекул субстрата к активному компоненту [4,5]. Таким образом, данный подход позволит исключить стадию удаления воды и осуществлять мягкое гидрооблагораживание в одном технологическом цикле.

В данной работе проведено исследование активности каталитических систем без носителя на основе сульфидов переходных металлов в гидропревращении модельных органических субстратов, имитирующих химические структурные элементы тяжёлых компонентов нефтей и бионефти (полученной из лигноцеллюлозного и триглицеридного сырья), под давлением монооксида углерода в присутствии воды, как источника *in situ* водорода. На основании закономерностей термического преобразования масло- и водорастворимых прекурсоров металлов, структурных и геометрических характеристик частиц активного компонента установлены особенности *in situ* формирования каталитических систем на основе сульфидов переходных металлов в зависимости от типа прекурсора.

**Благодарности:** «Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-79-10140, https://rscf.ru/project/21-79-10140/».

**Литература:**

[1] Y. Han, M. Gholizadeh, C. Tran, S. Kaliaguine, C. Li, M. O. M. Garcia-Perez // Fuel processing technology. 2019. V. 195. P.106.
[2] A. Vutolkina, A. Glotov, I. Baigildin, M. Talanova, A. Maximov, E. Karakhanov // Pure and Applied Chemistry. 2020. V. 92. P. 949.
[3] A.V. Vutolkina, I.G. Baygildin, A.P.Glotov, K.A.Cherednichenko, A.L. Maksimov, E.A. Karakhanov // Applied Catalysis B: Environmental. 2021. V. 282.
[4] И.А. Сизова, А.Б. Куликов, М.И. Онищенко, С.И. Сердюков, А.Л. Максимов // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 1. С. 52
[5] Ю.А. Тополюк, А.Л. Максимов, Ю.Г. Колягин // Журнал физической химии. 2017. Т. 91.

## УД-II-45

# Возможности вовлечения $CO_2$ в каталитические реакции с целью получения ценных продуктов

Кустов А.Л.[1,2,3], Тедеева М.А.[1], Евдокименко Н.Д.[2,3], Медведев А.А.[1]
*1 – Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
*2 – Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва, Россия*
*3 – Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС", Москва, Россия*
*kyst@list.ru*

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[1-3]. Также значительный интерес представляет использование CO2 в качестве мягкого окислителя в реакции дегидрирования алканов в соответствующие олефины, в частности пропана в пропилен[4]. 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. В работе использовались различные оксидные подложки в качестве носителя для катализатора, а также различные методы нанесения и модифицирования катализаторов данных процессов.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 20-73-10106).

**Литература:**

[1] Tursunov O.B., Kustov L.M., Kustov A.L. // *Oil and Gas Science and Technology*. 2017. Vol. 72, no. 5.
[2] N.D. Evdokimenko, A.L. Kustov, K.O. Kim et al. // *Mendeleev Communications*. 2018. Vol. 28, no. 2. P. 147–149.
[3] N.D. Evdokimenko, A.L. Kustov, K.O. Kim et al. // *FUNCTIONAL MATERIALS LETTERS*. 2020. no. 2040004. P. 1–4.
[4] M.A. Tedeeva, A.L. Kustov, P.V. Pribytkov et al. // *Mendeleev Communications*. — 2020. — Vol. 30, no. 2. — P. 195–197.

# УД-II-46
# Гидроочистка бензина каталитического крекинга с использованием двухстадийной схемы, включающей стадию удаления рекомбинантных меркаптанов

Перейма В.Ю., Авдеенко Е.А., Сайко А.В., Климов О.В.
*Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*
*pvu@catalysis.ru*

Бензин каталитического крекинга (БКК) является одним из основных компонентов товарных бензинов. Особенностью БКК является относительно высокое содержание серы (как правило, от 200 до 1000 мг/кг), что создает необходимость проведения его гидроочистки для использования в качестве компонента товарных топлив. Помимо высокого содержания серы, в БКК также содержится значительное количество олефинов, гидрирование которых в процессе гидроочистки приводит к снижению октанового числа. Поэтому актуальной задачей является разработка технологий гидроочистки БКК при минимальной степени гидрирования олефинов и минимальном снижении октанового числа.

В настоящее время наиболее изучен процесс одностадийной гидроочистки БКК с использованием нанесенных CoMo катализаторов. В научных публикациях основным подходом к повышению селективности процесса гидроочистки БКК является модифицирование носителей и активного компонента CoMo катализаторов, направленное на повышение их селективности [1-3]. В то же время ограничением одностадийного процесса гидроочистки БКК является образование рекомбинантных меркаптанов в результате взаимодействия сероводорода, образующегося в процессе гидроочистки, и олефинов, присутствующих в БКК. Зарубежными компаниями (Axens, Haldor Topsøe) разработаны двухстадийные схемы гидроочистки БКК, включающие дополнительный блок удаления рекомбинантных меркаптанов. Разработка и внедрение отечественных технологий и катализаторов двухстадийного процесса ГО БКК является актуальной задачей.

В докладе будут приведены результаты тестирования потенциальных катализаторов второй стадии ГО БКК в превращении модельного сырья, содержащего изобутилмеркаптан в качестве модельного меркаптана и гексен-1 в качестве модельного олефина. На основе результатов испытаний предложен катализатор на основе нанесенных соединений никеля, обеспечивающий удаление меркаптанов при минимальной степени гидрирования олефиновых соединений.

Проведено сравнение характеристик продукта гидроочистки БКК с использованием одностадийной и двухстадийной схемы проведения процесса с использованием предложенного катализатора. Испытания проведены на пилотной установке гидроочистки с использованием в качестве сырья тяжелой фракции БКК. Показано, что использование двухстадийной схемы проведения процесса гидроочистки БКК приводит к увеличению селективности процесса, что выражается в достижении целевого содержания серы в продукте гидроочистки с меньшим снижением октанового числа в сравнении с одностадийным вариантом проведения процесса. Снижение октанового числа на стадии удаления

меркаптанов с использованием предложенного катализатора второй стадии ГО БКК при гидроочистке бензина, содержащего 295 мг/кг серы, составляет 0,1 п. (рис.1), при суммарном снижении ИОЧ в процессе двухстадийной гидроочистки не более 1,0 п.

В докладе также рассмотрено использование двухстадийной схемы при гидроочистке БКК с повышенным содержанием серы (900 мг/кг). Как в случае умеренного, так и в случае повышенного содержания серы в сырье, предложенные в данной работе катализаторы для процесса двухстадийной гидроочистки БКК позволяют получать продукт, содержащий не более 10 мг/кг серы, при селективности, не уступающей аналогичным зарубежным решениям.

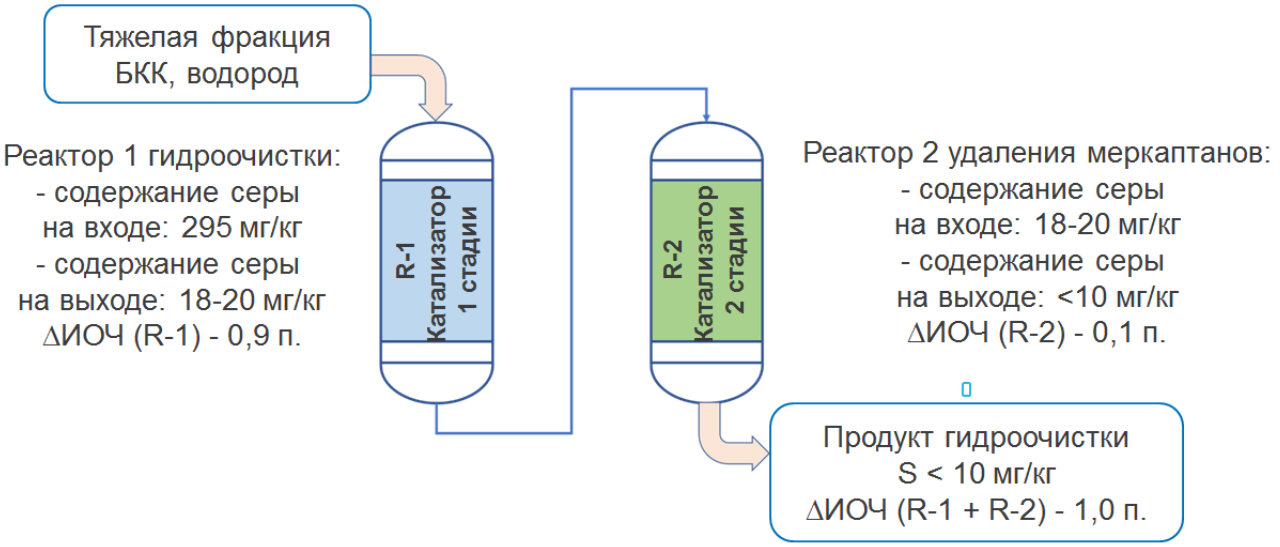



*Рис. 1. Схема процесса двухстадийной гидроочистки БКК и изменение содержания серы и октанового числа на разных стадиях процесса*

**Литература:**

[1] D. Mey et al // Journal of Catalysis. 2004. V. 227. P. 436-447
[2] K.A. Nadeina et al // Applied Catalysis B: Environmental. 2018. V.223. P.22-35
[3] C. Zhang et al // Applied Catalysis A: General. 2019. V.570. P.84-95

## УД-II-47

# Катализаторы на основе наноструктурированных природных и синтетических алюмосиликатов для процессов нефтехимии и нефтепереработки

Глотов А.П.[1], Вутолкина А.В.[1,2], Пимерзин Ал.А.[1,3], Винокуров В.А.[1]

*1 – Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва, Россия*

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

*3 – Самарский государственный технический университет, Самара, Россия*

*glotov.a@gubkin.ru*

Упорядоченные мезопористые силикаты и алюмосиликаты являются перспективными компонентами катализаторов для современных процессов нефтехимии и нефтепереработки. Синтетические упорядоченные мезопористые оксиды кремния и алюмосиликаты, как правило, характеризуются высокой удельной площадью поверхности, а задавать их текстурные и геометрические характеристиками можно путем подбора структурообразующего агента и условий синтеза. С другой стороны, существуют природные структурированные материалы, свойства которых возможно регулировать при их обработке. К таким материалам относится галлуазит, который представляет собой природные многослойные алюмосиликатные нанотрубки с внутренним диаметром 10-30 нм и длиной порядка 0,5-1,5 мкм, состоящие из слоев оксидов алюминия и кремния [1]. Уникальное строение (внешняя и внутренняя поверхности образованы соответственно из тетраэдров диоксида кремния и оксида алюминия) открывает широкие возможности для их направленной модификации, а также позволяет вводить наночастицы металлов непосредственно во внутреннюю полость нанотрубок [2]. Отдельно надо отметить композитные материалы на основе природных и синтетических алюмосиликатов, применение которых в качестве компонентов катализаторов целесообразно с экономической точки зрения (галлуазит на порядок дешевле своих синтетических аналогов) и позволяют нивелировать различия в составе природных нанотрубок из разных месторождений.

В этой работе мы показываем недавние достижения и перспективы использования катализаторов на основе алюмосиликатных нанотрубок природного происхождения и синтетических упорядоченных алюмосиликатов для процессов нефтехимии и нефтепереработки (Рис. 1). Нами были предложены рутений-содержащие катализаторы на основе нанотрубок галлуазита для исчерпывающего гидрирования ароматических соединений и селективного гидрирования кислородсодержащих компонентов бионефти (фенол, анизол, гваякол) до циклогексанола [3]. Показано, что такие системы проявляют высокую активность (TOF>2000 $ч^{-1}$) и стабильны при 3-5 повторных экспериментах в системах периодического действия (автоклавах).

Разработаны способы модифицирования внешней/внутренней поверхности алюмосиликатных нанотрубок путем щелочного/кислотного травления, гидрофобизации алкилтриэтоксисиланами различного строения для «настраивания» кислотных характеристик носителей катализаторов, направленного синтеза наночастиц металлов.

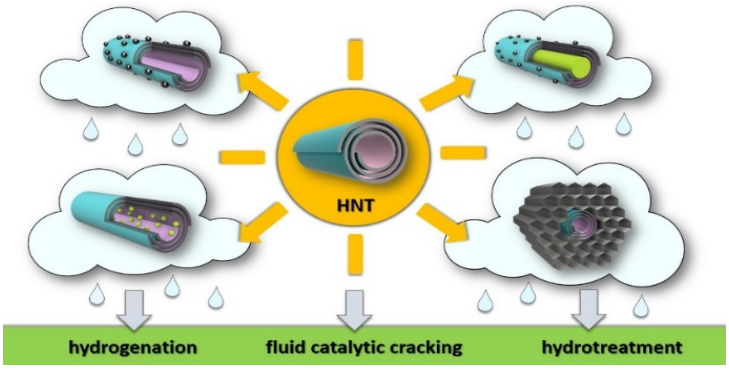



*Рис. 1. Катализаторы на основе наноструктурированных природных и синтетических алюмосиликатов для процессов нефтехимии и нефтепереработки*

Синтезированы нанореакторы на основе модифицированных алюмосиликатных нанотрубок, внутри которых стабилизированы наночастицы Ru или сульфиды CoMo [4]. Показано, что рутений-содержащие нанореакторы позволяют проводить исчерпывающее гидрирование ароматических (в т.ч. кислородсодержащих) субстратов в присутствии воды без потери активности, а CoMoS системы на 20% активнее своих аналогов на оксиде алюминия в гидродесульфуризации дибензотиофена.

Разработаны композитные материалы на основе синтетических наноструктурированных мезопористых оксидов кремния/алюмосиликатов типа MCM-41, селективно сформированных внутри/снаружи нанотрубок галлуазита темплатным методом [5]. Было показано, что оба образца имеют высокую удельную поверхность (около 400-800 $м^2$/г), бимодальное распределение пор по размерам с 2,4 нм (MCM-41) и 6-20 нм (галлуазит). Композитный материал MCM-41/галлуазит показал существенно улучшенные термомеханические характеристики по сравнению с исходным MCM-41 (термическая стабильность до 1100 °C и вдвое более высокая механическая стабильность). Установлено, что добавки на основе Me/MCM-41/галлуазит (Me=La, Zn, Mg) к промышленному катализатору крекинга позволяют снижать содержание серы в жидких продуктах на 35-40 % эффективнее.

Методом ТПВ-$H_2$ установлено, что сульфиды CoMo, расположенные в порах MCM-41, обладают большей подвижностью по сравнению с частицами на поверхности оксида алюминия, что в результате проявляется в повышенной активности Co-PMoS катализатора на основе композитного носителя MCM-41/$Al_2O_3$ в гидрировании нафталина и гидродесульфуризации дибензотиофена.

Предложены стратегии и синтезированы микро-мезопористых наноструктурированных материалы MFI/галлуазит, полученные как с использованием структурообразующего агента, так и бестемплатным методом из галлуазита, выступающего в качестве прекурсора Si и Al.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 19-79-10016.

**Литература:**

[1] Lvov, Y., Wang, W., Zhang, L. and Fakhrullin, R. // Advanced Materials. 2016. Т. 28.С. 1227-1250.
[2] Glotov A, Vutolkina A, Pimerzin A., et. al. // Catalysts. 2020. Т. 10. № 537.
[3] Vinokurov V., Glotov A., Lvov Yu. et. al. // Ind. Eng. Chem. Res. 2017. Т. 56, С. 14043–14052.
[4] Glotov A., Novikov A., Lvov Y., et. al. // Catal. Today. 2020. in press, doi: 10.1016/j.cattod.2020.10.001.
[5] Glotov A., Levshakov N., Vinokurov V., Lvov Y., et. al. // Chem. Commun. 2019. Т. 55, С. 5507-5510.
[6] Glotov A., Vutolkina A., Pimerzin Al., et.al. // Catal. Today. in press, doi: 10.1016/j.cattod.2020.10.010.

# УД-II-48
# Основные подходы к созданию цеолитсодержащих катализаторов нефтехимической направленности

Доронин В.П., Потапенко О.В., Сорокина Т.П., Липин П.В., Дмитриев К.И., Плехова К.С.
*Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН, Омск, Россия*
*potap@ihcp.ru*

Изменение спроса на нефтепродукты оказывает соответствующее влияние на вторичные процессы нефтепереработки. Так, непрерывно возрастающий спрос на легкие олефины, являющиеся сырьём для получения полимеров и ожидаемое снижение спроса на бензин и дизельное топливо (при увеличении доли электротранспорта) предполагает изменение состава продуктов процесса каталитического крекинга. Соответственно предполагается расширение нефтехимического направления при одновременном снижении доли классического топливного (бензинового) варианта процесса. В том числе актуальным является перепрофилирование существующих установок.

В настоящей работе рассмотрены основные подходы к созданию цеолитсодержащих катализаторов каталитического крекинга нефтехимической направленности, производимых по алюмосиликатной технологии. Промышленная реализация данной технологии осуществляется на катализаторном производстве ООО «Газпромнефть – Каталитические системы».

Современные катализаторы крекинга являются сложными многокомпонентными композиционными каталитическими системами, в структуре которых выделяют две основные группы элементов: активные компоненты (цеолиты) и матрица (аморфный алюмосиликат, оксид алюминия, глина). Различия в структуре и текстуре цеолитов и матрицы катализатора обуславливают последовательное превращение углеводородов на компонентах катализатора, которое может быть описано иерархической схемой процесса каталитического крекинга (рис.1).

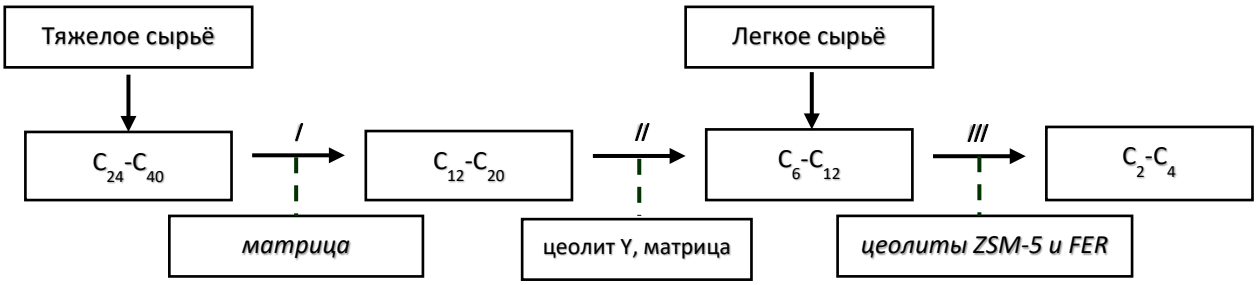



*Рис. 1. Иерархическая схема процесса каталитического крекинга углеводородов на бицеолитных катализаторах*

Изменяя свойства компонентов катализатора и варьируя соотношения между ними, можно создавать каталитические системы под требуемый состав продуктов. С целью получения максимального выхода легких олефинов (этилена, пропилена и бутиленов), т.е. созданию катализатора крекинга нефтехимического направления, особое внимание должно уделяться двум факторам:

1) высокой активности каждой из трех функций катализатора;
2) активности компонентов и системы в целом в осуществлении реакций межмолекулярного переноса водорода.

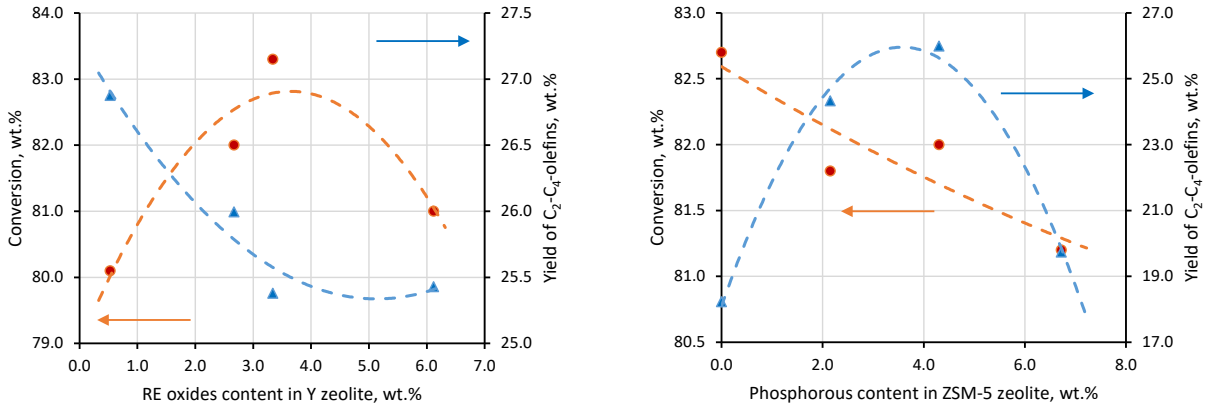
Под реакциями межмолекулярного переноса водорода в процессе каталитического крекинга предполагается реакция:

олефин + нафтен = парафин + арен.

Таким образом, с целью повышения выхода непредельных соединений (в т.ч. легких олефинов) необходимо максимальное подавление реакций данного типа.

В работе рассмотрены подходы к модифицированию компонентов катализатора крекинга (в т.ч. цеолитов Y и ZSM-5) с целью снижения их активности в реакциях межмолекулярного переноса водорода.

На рисунке 2 представлены данные о влиянии модифицирования цеолитов Y и ZSM-5 редкоземельными элементами и соединениями фосфора соответственно.




*а* *б*

*Рис. 2. Влияние количества модификаторов в цеолитах Y и ZSM-5 на конверсию вакуумного газойля и выход легких олефинов (ASTM D 3907, 527 ℃, C/O – 4)*

Цеолит Y в виду структурных особенностей обладает максимальной активностью в реакциях межмолекулярного переноса водорода по сравнению с другими компонентами. Оптимизация содержания оксидов редкоземельных элементов позволяет достигать высокой активности катализатора при одновременно высоком выходе легких олефинов. Цеолит ZSM-5 в Н-форме обладает меньшей активностью в реакциях межмолекулярного переноса водорода по сравнению с цеолитом Y, но более высокой по сравнению с другими компонентами. Модифицирование цеолита ZSM-5 соединениями фосфора позволяет значительно увеличить селективность образования легких олефинов.

**Благодарности:** Авторы выражают благодарность Алтынковичу Е.О., Худякову М.О., Юртаевой А.С., Гилязутдинову Д.Б., Евдокимову С.Н., Измайлову Р.Р., Бабенко А.В., Гуляевой Т.И., Савельевой Г.Г., Дроздову В.А., Паукштису Е.А., Надеиной К.А., Лутченко А.С. и Лихолобову В.А. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011890074-4).

## УД-II-49

# Получение низкозастывающего дизельного топлива с помощью катализаторов изодепарафинизации, не содержащих благородных металлов

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

Климатические условия и активное освоение Северных территорий на территории России влекут за собой повышение спроса на сорта топлив с улучшенными низкотемпературными свойствами. Основными процессами получения таких дизельных топлив (ДТ) являются изо- и депарафинизация дизельных фракций, основанные на селективной гидроизомеризации и гидрокрекинге длинноцепочечных парафинов нормального строения в составе топлива. Процесс изодепарафинизации с использованием катализаторов на основе благородных металлов и одномерных среднепористых цеолитов (ZSM-23, -22, SAPO-11, -31) позволяет получать высокие выходы целевого продукта, однако недостатками данных катализаторов являются высокая стоимость и чувствительность благородных металлов к каталитическим ядам, таким как сера и азот. Поскольку в настоящее время существует тенденция по вовлечению в переработку большей доли тяжелых нефтяных фракций, в том числе содержащих повышенное содержание гетероатомных соединений, устойчивость катализаторов нефтепереработки к каталитическим ядам является весьма актуальной задачей.

В ходе данной работы были синтезированы бифункциональные катализаторы изодепарафинизации на основе одномерного среднепористого цеолита ZSM-23 и соединений неблагородных металлов, таких как сульфиды NiMo(W) и фосфиды Ni. Эти соединения чаще всего рассматриваются в качестве активного компонента катализаторов гидроочистки и деоксигенации [1], в то время как публикации, касающиеся их использования в составе катализаторов гидроизомеризации весьма немногочисленны [2, 3].

Все исследованные катализаторы были приготовлены методом пропитки по влагоемкости гранул ZSM-23/$Al_2O_3$ носителя раствором, содержащим соли переходных металлов. Перед тестированием катализаторы на основе сульфидных систем были активированы путём жидкофазного сульфидирования сырьем, содержащим 2% ДМДС. Для получения фосфидной фазы нанесенный гипофосфит никеля восстанавливали in-situ в токе водорода при температуре 600°C.

Перед проведением испытаний в превращении реального сырья выбор перспективных систем и составов осуществляли путём оценки каталитических свойств в превращении модельного сырья (н-декана). Сравнение с образцом 0.5% Pt/ZSM-23/$Al_2O_3$ показало сопоставимые выходы изомеров для образца сравнения и катализаторов, содержащих NiWS и NixPy фазы, но более низкую активность последних (Рис.1).

Разработанные NiMo(W)-, NixPy/ ZSM-23/$Al_2O_3$ катализаторы были протестированы в превращении сырья с установки ГО ДТ и ДТ с содержанием N-содержащих соединений 10 ppm. Их активность и селективность, а также качество гидрогенизата были сопоставлены с

характеристиками, полученными для импортного катализатора депарафинизации (ИКД), не содержащего благородных металлов (Таблица 1). Несмотря на более низкую активность разработанных систем, на них был получен гидрогенизат с большим выходом и более высоким цетановым числом, чем на образце сравнения.

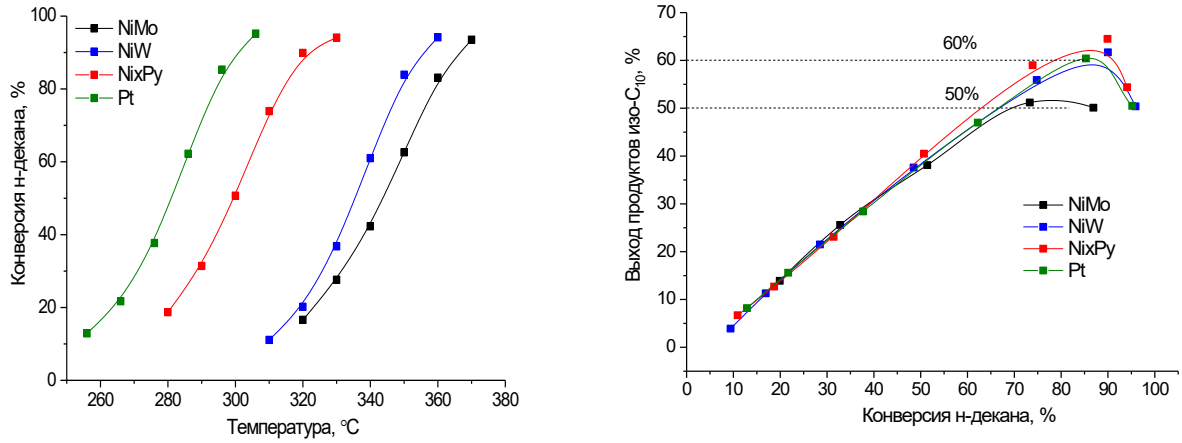



*Рис. 1. Конверсия н-декана и выход изомеров, полученные для разработанных катализаторов и образца сравнения (0.5% Pt/ZSM-23/$Al_2O_3$)*

*Таблица. 1. Результаты тестирования разработанных катализаторов и ИКД в превращении ДТ*

| Образец | Сырье | ПТФ[1], °C | Т, °C | ВСПС, $ч^{-1}$ | $Y_{ж.}$, % | Производное цетановое число | С(БФ)[2], % | ΔС(МА)[3]/ΔС(ПА)[4], % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| NiMo | ГО ДТ | -39 | 347 | 4 | 93,6 | 47,1 | 10,2 | -0,1/+1,0 |
| | 10 ppm N | -39 | 375 | 3 | 92,6 | 44,8 | 8,1 | -2,4/+2,7 |
| NiW | ГО ДТ | -42 | 335 | 4 | 92,8 | 46,7 | 10,0 | -0,1/+0,2 |
| | 10 ppm N | -39 | 370 | 3 | 93,8 | 45,4 | 9,2 | -0,8/+1,9 |
| $Ni_xP_y$ | ГО ДТ | -39 | 330 | 4 | 91,8 | 48,3 | 7,1 | +0,5/+0,6 |
| ИКД | ГО ДТ | -41 | 315 | 4 | 90,7 | 44,9 | 13,5 | +2,2/-0,3 |
| | 10 ppm N | -44 | 325 | 4 | 92,7 | 44,2 | 9,0 | +3,2/-0,5 |

[1] – предельная Т фильтруемости гидрогенизата;

[2] – содержание бензиновой фракции;

[3] – С (моноциклических ароматических углеводородов (МА) (продукта)) – С (МА (исходного сырья));

[4] – С (полициклических ароматических углеводородов (ПА) (продукта)) – С (ПА (исходного сырья)).

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке АО «Газпромнефть-ОНПЗ».

**Литература:**

[1] Prins R., Bussell M.E.// Catal Lett. 2012. V. 142. P. 1413–1436.
[2] Pimerzin A.A., Roganov A.A., Verevkin S.P., Konnova M.E., Pilshchikov V.A., Pimerzin A.A. // Catalysis Today. 2019. V. 329. P. 71–81.
[3] Yao Y., Tian Y.-J., Wu H.-H., Lu S.-X. // Fuel Processing Technology. 2015. V. 133. P. 146–151.

# УД-II-50
# Разработка и исследования нового катализатора риформинга для производства компонента автобензина с пониженным содержанием ароматических углеводородов

Кирьянов Д.И.[1], Смоликов М.Д.[1], Белопухов Е.А.[1], Шкуренок В.А.[1], Яблокова С.С.[1], Затолокина Е.В.[1], Белый А.С.[1], Лавренов А.В.[1], Кондрашев Д.О.[2], Клейменов А.И.[2], Посохова О.М.[3]

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

*2 – АО Газпромнефть, Санкт-Петербург, Россия*

*3 – АО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза», Ангарск, Россия*

*lsmt-omsk@yandex.ru*

Одним из основных возможных направлений снижения содержания ароматических углеводородов в автобензине, согласно требованиям Технического регламента Таможенного союза [1], является разработка и применение нового катализатора процесса риформинга по бензиновому варианту.

В работе представлены исследования нового промотированного фтором катализатора риформинга [2], который был разработан в ЦНХТ ИК СО РАН в рамках выполнения НИОКР по заказу АО «Газпромнефть» в период 2015-2017 гг. Основная цель – снижение содержания ароматических углеводородов в риформате на 3-5 % мас. при сохранении жесткости процесса с ИОЧ 95-97 и выхода целевых продуктов. Данная цель достигается путем введения фтора и усиления кислотной функции катализатора, при этом в процессе риформинга, в отличие от традиционного катализатора, алканы $C_{8+}$ преимущественно подвергаются гидрокрекингу с образованием легких алканов $C_3$-$C_6$.

Сравнительные испытания нового катализатора РФ-1 и промышленного катализатора риформинга ПР-81А проведены на сырье и в условиях установки риформинга АО «Газпромнефть-МНПЗ». Показатели активности и селективности катализаторов в режиме производства риформата с ИОЧ = 95-97 представлены в таблице 1.

**Таблица 1.** Результаты сравнительных испытаний катализаторов РФ-1 и ПР-81А.

Условия: Р - 1,5 МПа, ОСПС = 3,0 $ч^{-1}$, кратность циркуляции ВСГ = 1400 нл/л сырья.

| Катализатор | ПР-81А | | РФ-1 | |
|---|---|---|---|---|
| Температура, °С | 490 | 500 | 480 | 485 |
| *Риформат $C_{5+}$, % мас.* | 85,0 | 83,9 | 84,3 | 83,6 |
| *Углеводородные газы $C_1$–$C_4$* | 12,5 | 13,5 | 13,2 | 14,0 |
| *Водород, % мас.* | 2,5 | 2,6 | 2,4 | 2,5 |
| Ароматика в $C_{5+}$, % мас. | 67,7 | 69,4 | 63,9 | 66,4 |
| ИОЧ риформата (расчет) | 95,3 | 97,4 | 95,0 | 97,2 |

Видно, что температура достижения жесткости процесса с ИОЧ 95-97 для катализатора ПР-81А при ОСПС = 3,0 $ч^{-1}$ составляет 490-500 °С против 480-485 °С для катализатора РФ- (уменьшение на 10-15 °С), при этом выход риформата $C_{5+}$ составил 83,9-85,0 против

83,6-84,3 % мас. (снижение на 0,3-0,7 % мас.), а содержание ароматических углеводородов в риформате $C_{5+}$ равно 67,7-69,4 против 63,9-66,4 % мас. (снижение на 3-3,8 % мас.). Также следует отметить, что разница по выходу водорода не превышает 0,1 % мас.

По результатам выполнения НИОКР была проведена отработка промышленной технологии производства носителя и катализатора РФ-1 и разработка технологического регламента.

В 2019 году на технологической линии АО «Ангарский ЗК и ОС» наработана опытно-промышленная партия катализатора РФ-1 в количестве 16 тонн и загружена в реактор Р-4 установки Л-35-11/300М АО «Газпромнефть-Московский НПЗ».

В июне 2020 года проведен фиксированный пробег установки с новым катализатором РФ-1, по результатам которого подтверждены заявленные показатели.

**Благодарности:** Работа выполнена в рамках договора № МНЗ-15/08000/00132/Р/040 от 25.02.2015 между АО «Газпромнефть-МНПЗ» и ЦНХТ ИК СО РАН.

**Литература:**

[1] Технический регламент Таможенного союза ТР ТС 013/2011.
[2] Патент РФ № 2635353

# УД-II-51
# Крекинг тяжелых нефтей в присутствии NiCrWC катализатора

Свириденко Н.Н., Уразов Х.Х.
*Институт химии нефти СО РАН, Томск, Россия*
*dark_Elf26@mail.ru*

Мировое потребление энергии по прогнозу к 2040 г. увеличится с 579,2 (2012 г.) до 815 квадриллионов кДж. Нефть, природный газ и уголь в 2040 году будут продолжать обеспечивать большую часть потребляемой мировой энергии [1]. Тяжелые нефти и природные битумы рассматриваются как потенциальные источники жидкого топлива, т.к. их общий разведанный запас составляет около 9-13 трлн. баррелей, что значительно превышает запасы легких нефтей. Однако, тяжелое углеводородное сырье характеризуется большим содержанием высококипящих фракций, в состав которых входят смолы и асфальтены (до 35 % на сырье), отвечающие за высокую вязкость и плотность сырья и концентрирующие в своем составе значительные количества металлов (до 1000 г/т на сырье) и гетероатомов. Кроме высокой плотности для тяжелых нефтей характерно высокое, более 8 %, значение индекса коксуемости (CCR) [2,3].

Целью данной работы являлось получение дополнительного количества светлых фракций за счет деструкции высокомолекулярных компонентов тяжелых нефтей при каталитическом крекинге в присутствии порошка NiCrWC.

В качестве объекта исследования взяты нефти Ашальчинского (АН) и Кармальского (КН) месторождений, данные объекты являются высокосернистыми (4,7 и 3,7 %), с высоким содержанием высокомолекулярных соединений (более 30 % мас.). По данным фракционного состава стоит отметить низкое содержания фракций, выкипающих до 360 ºС, для ашальчинской нефти – 32,5 %, для кармальской – 41,3 % мас. В качестве каталитической добавки использовали порошок карбида вольфрама и нихрома (Рис. 1) [4]. Каталитический крекинг нефтей проводился в автоклавах объемом 12 см$^3$ при температуре 450 ºС и продолжительности 100 минут в среде аргона. Навеску NiCrWC варьировали от 0,01 до 0,20 % мас. относительно навески сырья.

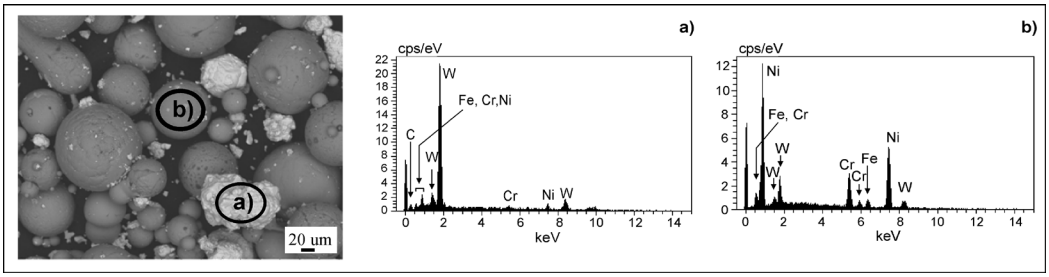



*Рис. 1 СЭМ-снимки катализатора NiCrWC и энергодисперсионные рентгеновские спектры отмеченных областей: (а) частицы карбида вольфрама, (б) частицы нихрома.*

Полученные результаты (таблица 1) показали, что добавка уже 0,01 % катализатора приводит к существенному увеличению выхода светлых фракций. Увеличение выхода светлых продуктов наблюдается при добавке катализатора в количествах от 0,01 до 0,10 %, дальнейшее повышение количества добавки является неэффективным. Установлено, что для обеих нефтей при использовании NiCrWC наблюдается увеличение выхода светлых

дистиллятов (бензиновых и дизельных) за счет деструкции компонентов фракций, выкипающих выше 360 ºС (таблица 1). Для КН выход светлых фракций при добавке 0,01 % составил 70,9 % (прирост 29,6 % мас.), а при 0,10 % – 31,7 % мас. При крекинге АН введение 0,01 % добавки позволяет получить дополнительно 25,5 % мас. бензиновых и 10,3 % мас дизельных фракций. С увеличением количества добавки снижается содержание серы в жидких продуктах, что, возможно, связано с переходом СС в состав газообразных и твердых продуктов, выход которых увеличивается. Максимальное снижение серы для КН– 28,6 % отн. наблюдается при добавлении 0,10 % мас. катализатора, а для АН 42,1 % отн при добавлении 0,01 % мас. катализатора.

Таблица 1. Состав продуктов термического и каталитического крекинга тяжелых нефтей

| Показатель | КН | | | | АН | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | И* | ТК* | КК*, % мас. | | И* | ТК* | КК*, % мас. | |
| | | | 0,01 | 0,10 | | | 0,01 | 0,10 |
| НК-200 °С | 6,7 | 12,7 | 22,8 | 21,6 | 4,6 | 7,7 | 26,2 | 30,1 |
| 200-360 °С | 34,6 | 39,4 | 48,1 | 51,4 | 27,9 | 30,1 | 37,0 | 38,2 |
| НК-360 °С | 41,3 | 52,1 | 70,9 | 73,0 | 32,5 | 37,8 | 63,2 | 68,3 |
| >360 °С | 58,7 | 44,1 | 24,5 | 21,0 | 67,5 | 59,4 | 28,2 | 21,4 |
| Газ | 0,0 | 1,8 | 3,7 | 4,6 | 0,0 | 1,0 | 5,2 | 8,7 |
| Кокс | 0,0 | 2,0 | 0,9 | 1,4 | 0,0 | 1,8 | 3,4 | 1,8 |
| Содержание S | 3,65 | 3,34 | 3,20 | 2,61 | 4,74 | 4,16 | 2,74 | 3,14 |
| ρ, г/см$^3$ | 955,9 | 948,4 | 931,6 | 926,2 | 978,1 | 969,2 | 921,2 | 929,6 |

И - исходная, ТК-термический крекинг, КК- каталитический крекинг

Установлено, что добавка 0,10 % мас. NiCrWC способствует изменению направленности протекающих реакций при безводородном крекинге тяжелых нефтей с преобладающих реакций конденсации при термокренкинге на преобладание реакций деструкции пре крекинге в присутствии NiCrWC. Это изменение обусловлено следующими данными: замедлением образования продуктов уплотнения, за счет увеличения деструкции асфальтенов, глубокой деструкция высокомолекулярных компонентов нефти и увеличению выхода газообразных продуктов и бензиновых и дизельных фракций.

**Благодарности:** Работа выполнена в рамках госзадания.

**Литература:**

[1] International Energy Outlook 2016; Report № DOE/EIA-0484 (2016); U.S. EnergyInformation Administration: Washington, DC, 2016.
[2] L.C. Castaneda, J.A.D. Munoz, J. Ancheyta // Catal. Today. 2014. Vol. 220–222. P. 248–273
[3] A. Shah, R. Fishwick, J. Wood, G. Leeke, S. Rigby, M. Greaves // Energy Environ. Sci. 3 (2010)
[4] Sviridenko N.N., Golovko A.K., Kirik N.P., Anshitz A.G. // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 2020. Vol.112. P. 97-105

# УД-II-52
# Безотходная технология промысловой очистки нефти от сероводорода и меркаптанов

Мазгаров А.М., Вильданов А.Ф., Корнетова О.М., Аслямов И.Р., Хрущева И.К., Аюпова Н.Р.
*АО «Волжский научно-исследовательский институт углеводородного сырья», Казань, Россия*
*vniius.4lab@mail.ru*

Присутствие сероводорода и метил-, этилмеркаптанов в нефтях создает экологические и технологические проблемы при транспортировке, хранении и переработке нефти. В связи с этим, в товарной нефти содержание сероводорода не должно превышать 20 ppm, суммарное содержание метил- и этилмеркаптанов – не более 40 ppm (ГОСТ 51858-2002 «Нефть. Общие технические условия»).

Для демеркаптанизации нефтей в АО «ВНИИУС» разработаны и внедрены в промышленность процессы типа ДМС, которые основаны на реакции окисления сероводорода и меркаптанов кислородом воздуха в присутствии щелочного раствора производных фталоцианина кобальта [1].

Технологии с использованием щелочного раствора фталоцианинового катализатора непригодны для очистки нефтей, содержащих высокие концентрации сероводорода. Сероводород необратимо реагирует со щелочью с образованием тиосульфата и сульфата, что приводит к повышенному расходу щелочного раствора и повышению содержания солей в товарной нефти образующимися продуктами реакции.

Замена щелочного раствора на аммиачный раствор фталоцианинового катализатора позволяет использовать процесс ДМС для очистки нефтей с высоким содержанием сероводорода (до 500-600 ppm) и меркаптанов $C_1$-$C_2$ (до 200-250 ppm).

В присутствии аммиачного раствора фталоцианинового катализатора сероводород окисляется на 99% в элементную серу, которая в растворенном виде остается в нефти и, в свою очередь, окисляет меркаптаны до дисульфидов.

Кинетическое уравнение реакции окисления сероводорода в присутствии аммиачного раствора дихлордисульфофталоцианина кобальта (ДХДСФК) имеет вид [2]:

$$-\frac{d[H_2S]}{dt} = K_{эф}\,[H_2S]$$

Эффективная константа скорости равна $K_{эф} = K_н + K_к\,[PcCo]\,[Kt]$,

где $K_н$ – константа скорости некаталитической реакции;

$K_к$ – константа скорости каталитической реакции;

[PcCo] – концентрация ДХДСФК в растворе катализаторного комплекса, моль/л;

[Kt] – концентрация катализаторного комплекса в реакционной массе, моль/л.

Кинетическое уравнение реакции окисления н-пропилмеркаптана в присутствии аммиачного раствора дихлордисульфофталоцианина кобальта имеет вид [3]:

$$-\frac{d[RSH]}{dt} = \frac{K_1[RSH][Kt]^2}{1 + K_2([RSH]_0 - [RSH])}$$

где $K_1$ и $K_2$ – константы, которые рассчитываются, опираясь на созданную математическую модель; $[RSH]_0$, [RSH] –концентрация н-пропилмеркаптана в реакционной массе в начальный и текущий момент времени, моль/л; [Kt] – концентрация катализаторного комплекса в реакционной массе, моль/л.

Катализаторный комплекс представляет собой 0,05-0,2 % мас. Дихлордисульфо-фталоцианина кобальта, растворенного в 25%-ном водном аммиаке.

На основании исследований кинетических закономерностей найдены оптимальные параметры технологического режима для окисления сероводорода и меркаптанов в нефти и разработана безотходная технология для очистки нефтей (процесс ДМС-1МА).

Принципиальная технологическая схема процесса ДМС-1МА представлена на рис. 1.

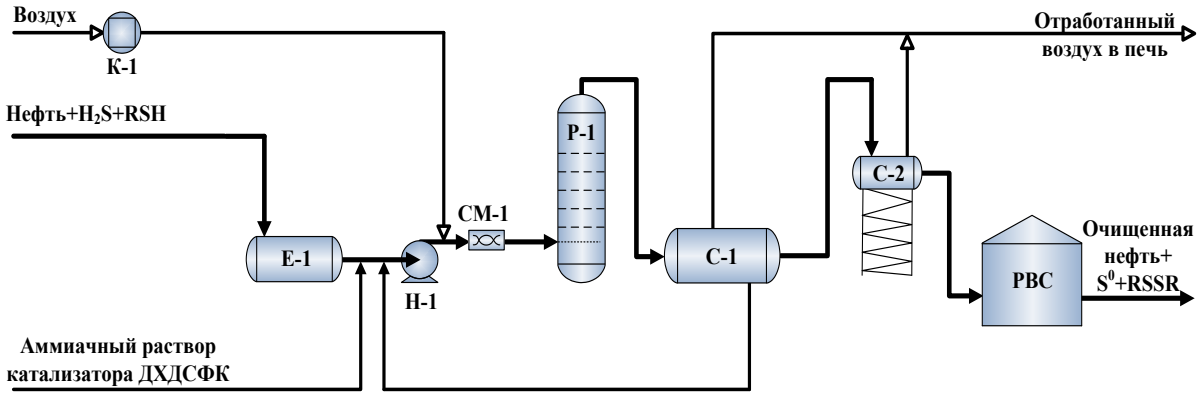



*Рис.1 Принципиальная технологическая схема процесса ДМС-1МА:*

*Е-1 – буферная емкость; Н-1 – насос; К-1 – компрессор; СМ-1 – смеситель; Р-1 – реактор; С-1 – сепаратор первой ступени; С-2 – концевой сепаратор*

Обезвоженная нефть предварительно смешивается с катализаторным комплексом, технологическим воздухом и поступает в реактор Р-1. В Р-1 при температуре 50-60°С и давлении 0,5-1,5 МПа происходит окисление сероводорода и меркаптанов $C_1$-$C_2$. Расход катализаторного комплекса составляет 0,2-0,5 кг/т нефти в зависимости от содержания сероводорода и меркаптанов $C_1$-$C_2$ в исходной нефти. После реактора из реакционной массы сепарируется в две ступени отработанный воздух в сепараторах С-1 и С-2. Затем очищенная нефть направляется в резервуары товарной нефти.

Процесс ДМС-1МА внедрен на УПВСН «Кутема» НГДУ «Нурлатнефть» ПАО «Татнефть» и на Студенцовском месторождении Самарской области, где технология обеспечивает снижение содержания сероводорода в нефти с 300-500 ppm до значения ниже 20 ppm, содержание метил-, этилмеркаптанов снижается с 50 ppm до отсутствия [4].

**Литература:**

[1] Мазгаров А.М., Вильданов А.Ф. // Нефтехимия. 1999. Т.39. № 5. С. 371-378.
[2] Корнетова О.М., Мазгаров А.М., Вильданов А.Ф., Хрущева И.К., Аюпова Н.Р., Аслямов И.Р.// Журнал прикладной химии. 2020. №9. С. 1363-1368.
[3] Корнетова О.М., Мазгаров А.М., Вильданов А.Ф., Хрущева И.К. // Нефтехимия. 2020. №4. С. 483-487.
[4] Аслямов И.Р., Аюпова Н.Р., Вильданов А.Ф., Корнетова О.М., Мазгаров А.М. и др.// Технологии нефти и газа. 2019. № 5. С. 7-10.

# УДп-III-1
# Гетероструктурные материалы для преобразования солнечной энергии в «солнечное топливо»

Емелин А.В., Рудакова А.В., Бакиев Т.В., Силявка Е.С., Артемьев Ю.М., Рябчук В.К.
*Лаборатория «Фотоактивные Нанокомпозитные Материалы», СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия*
*alexei.emeline@spbu.ru*

В последнее десятилетие в области гетерогенного фотокатализа ярко проявляется тенденция по целенаправленному созданию фотокатализаторов на основе полупроводниковых гетероструктур. Такие гетероструктурные материалы способны эффективно поглощать солнечный свет и преобразовывать его энергию в окислительно-восстановительные реакции [1, 2]. Такие гетероструктурные материалы отличаются расширенным в сторону длинноволновой области спектром поглощения и, соответственно, более высокой способностью к утилизации солнечного излучения и минимизацией энергетических потерь при реализации окислительно-восстановительных гетерогенных процессов.

В настоящее время наибольшее внимание уделяется созданию и исследованию фотоактивных гетероструктур II типа [3], состоящих из двух (и более) полупроводниковых компонентов с различной шириной запрещенной зоны, для которых реализовано взаимное расположение валентных зон и зон проводимости в соответствии со схемой, представленной на рис. 1а. В общем случае, такие гетероструктуры способны поглощать свет в расширенном спектральном диапазоне. Однако, их окислительно-восстановительная активность (которая в упрощенном виде определяется относительным положением энергетических состояний электронов и дырок при квазистационарном фотовозбуждении системы) меньше, чем окислительно-восстановительные активности каждого из компонентов гетероструктуры в отдельности. Иначе говоря, несмотря на выигрыш в спектральной чувствительности, гетероструктуры II типа могут инициировать фотохимические процессы с |ΔG| меньше, чем ее отдельные компоненты. В результате, такие гетероструктурные материалы могут быть неэффективны в большинстве целевых фотопроцессов, направленных на генерацию «солнечного топлива», таких как получение водорода при фоторазложении воды или восстановление углекислого газа [4].

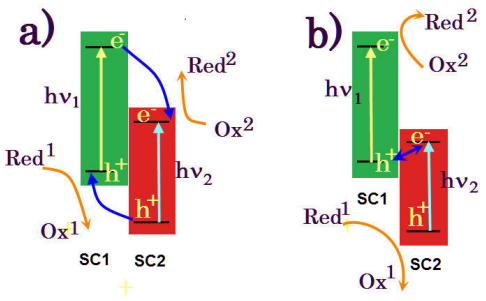



*Рис. 1. (a) Гетероструктура II типа, (b) гетероструктура, реализующая твердотельную прямую Z-схему; SC1 и SC2 – полупроводниковые компоненты гетероструктур.*

В 2012 году нами была предложена полностью твердотельная гетероструктура, для реализации так называемой Z-схемы фотовозбуждения и разделения зарядов [5]. При реализации такой гетероструктуры (см. рис. 1b) восстановительный потенциал системы при фотовозбуждении соответствует энергии электронов у дна зоны проводимости компонента SC1, а окислительный потенциал соответствует энергии потолка валентной зоны компонента SC2. Соответственно, в такой гетероструктуре разница между потенциалами восстановления и окисления существенно больше, чем у ее отдельных компонентов, что позволяет инициировать ред-окс процессы с большим значением |ΔG|. В тоже время, спектральная область фотоактивности гетероструктур, реализующих Z-схему, расширена также, как и в гетероструктурах II типа, за счет поглощения света обоими компонентами гетероструктур.

В докладе представлены результаты сравнительных исследований фотоэлектрохимического поведения двойных и тройных гетероструктур на основе компонент $CdS/WO_3/TiO_2$ и $BiVO_4/CuBi_2O_4/TiO_2$, их фотоэлектрохимического поведения и спектрального отклика. В частности, рассмотрен вопрос о том, как метод формирования гетероструктур определяет характер фотовозбуждения и разделения зарядов в гетеропереходах, задавая тем самым поведение гетероструктур в фотопроцессах по типу II или Z-схемы (см. рис. 2).

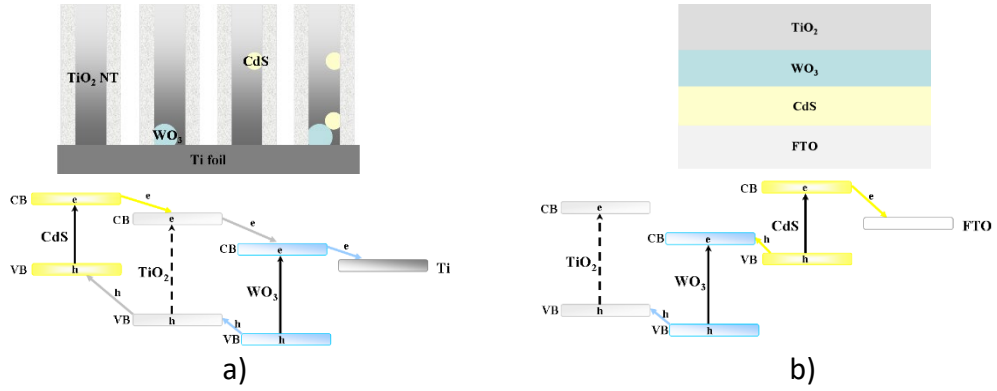



*Рис. 2. Гетероструктуры $CdS/WO_3/TiO_2$:*
*a) при случайном распределении компонентов и реализации гетероструктур II типа и*
*b) заданном распределении компонентов в гетероструктуре, реализующей Z-схему.*

Полученные результаты свидетельствуют о значительном преимуществе гетероструктур, реализующих Z-схему, для преобразования энергии солнечного света в «солнечное топливо».

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-29-23035_мк.

**Литература:**

[1] Meng S., Zhang J., Chen S.H., Zhang S., Huang W.// Appl. Sur. Sci. 2019, 476, 982–992.
[2] Lianos P. //Appl. Catal. Environ. 2017, 210, 235–254.
[3] He X., Zhang C.// J. Mater. Sci. 2019, 54, 8831–8851.
[4] Serpone N., Emeline A.V., Ryabchuk V.K., Kuznetsov V.N., Artem'ev Y.M., Horikoshi S. // ACS Energy Lett. 2016, 1, 931–948.
[5] Serpone N., Emeline A.V.// J. Phys. Chem. Lett. 2012 3, 673−677.

## УД-III-2
## Синтез фотокатализаторов на основе $Cd_{1-x}Mn_xS$ для получения водорода под действием видимого света

Потапенко К.О.[1,2], Куренкова А.Ю.[1], Черепанова С.В.[1], Герасимов Е.Ю.[1], Козлова Е.А.[1]
*1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*
*2 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*
*kozlova@catalysis.ru*

В связи с ежегодным ростом потребления энергии и сокращением запасов ископаемого углеродсодержащего сырья возникает необходимость освоения новых видов возобновляемых источников энергии. При этом одним из наиболее перспективных направлений развития энергетики будущего является развитие солнечной энергетики. Фотокаталитическое разложение воды с образованием водорода является одним из самых перспективных процессов трансформации энергии света в энергию химических связей. Уникальные свойства водорода позволяют считать его универсальным и наиболее экологически чистым химическим энергоносителем, пригодным для использования практически в любых типах двигателей и многих видах электрогенерирующих устройств. С этой точки зрения разработка новых эффективных технологий получения водорода является безусловно актуальной. Основным фактором, сдерживающим практическое использование фотокаталитических процессов, является отсутствие эффективных и одновременно стабильных гетерогенных фотокатализаторов, функционирующих под действием видимого света, составляющего около 43% солнечного спектра [1].

Сульфид кадмия – первый полупроводниковый фотокатализатор, который стал использоваться для получения водорода под видимым светом в водных растворах, содержащих органические и неорганические доноры электронов. Однако квантовая эффективность сульфида кадмия в фотокаталитических процессах является низкой из-за рекомбинации электрон-дырочных пар, кроме того, CdS подвергается фотокоррозии из-за оксиления сульфид-иона фотогенерированными дырками. Одним из перспективных методов повышения активности и стабильности сульфида кадмия является создание твердых растворов на основе сульфидов кадмия и других переходных металлов. Добавление к CdS более широкозонных полупроводников, таких, например, как ZnS или MnS, позволяет варьировать ширину запрещенной зоны образца, положения валентной зоны и зоны проводимости. Наиболее широко изученными фотокатализаторами являются твердые растворы $Cd_{1-x}Zn_xS$. Однако недавно было показано, что высокой фотокаталитической активностью могут обладать другие системы, такие как, например, твердые растворы сульфидов кадмия и марганца. Несмотря на то, что теоретически данные системы могут проявлять высокую активность в получении водорода, данным системам посвящено лишь незначительное количество работ. В отличие от катионов цинка, катионы Mn2+ могут легко окисляться фотогенерированными дырками до степени окисления 3+, таким образом, механизм действия фотокатализаторов $Cd_{1-x}Mn_xS$ и $Cd_{1-x}Zn_xS$ может отличаться. Исходя из вышеперечисленного, целью работы являлся синтез новых фотокатализаторов на основе

твердых растворов сульфидов кадмия и марганца $Cd_{1-x}Mn_xS$ для получения водорода под действием видимого света.

Фотокатализаторы на основе CdS и $Cd_{1-x}Mn_xS$ были синтезированы путем осаждения водорастворимых неорганических солей марганца и кадмия сульфидом натрия [2]. Применялись различные подходы к синтезу: так, были получены две серии фотокатализаторов с прямым осаждением сульфидом натрия с применением гидротермальной обработки при 120 ºС и без гидротермальной обработки.

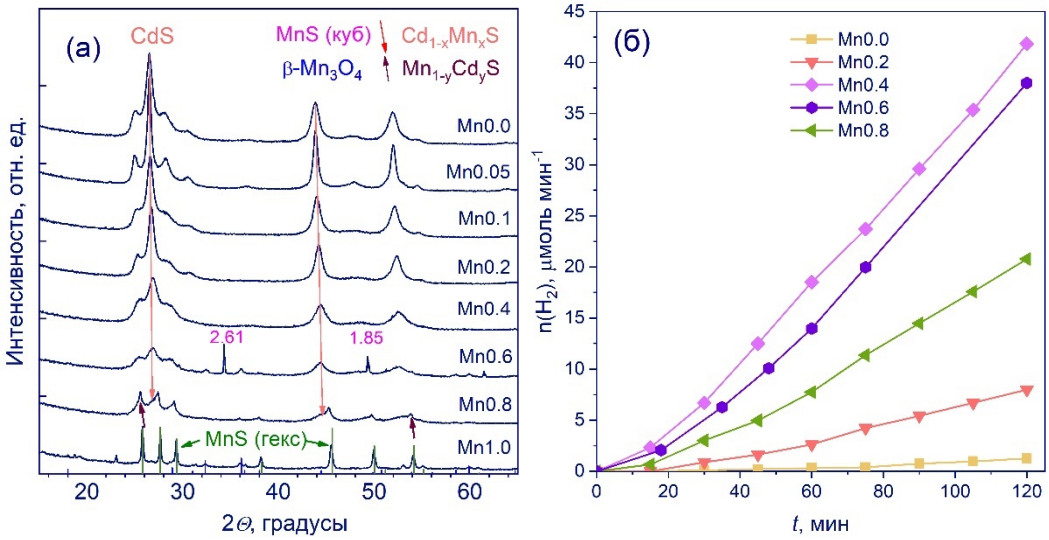



*Рис. 1. РФА (а) и кинетические зависимости выделения водорода (б) для фотокатализаторов серии Cd1-xMnxS (гидротермальная обработка при 120 ºС).*

Было показано, что в случае прямого осаждения солей металлов сульфидом с последующей гидротермальной обработкой образуются твердые растворы сульфидов кадмия и марганца $Cd_{1-x}Mn_xS$ (x = 0 – 0.35) или соединения $Cd_{1-x}Mn_xS$-$Cd_{1-y}Mn_yS$ (x = 0.35; y = 0.92-1.0) (Рис. 1а); без гидротермальной обработки наблюдается образование многофазных фотокатализаторов, состоящих из $Cd_{1-x}Mn_xS$ и различных оксидных соединений марганца (β-$Mn_3O_4$, MnOOH). Активность фотокатализаторов была исследована в процессе получения водорода из суспензии 0.1M $Na_2S$/0.1M $Na_2SO_3$ при облучении видимым светом с длиной волны 450 нм. Наиболее высокую активность на уровне 0.4 мкмоль $мин^{-1}$ (в 10 раз выше, чем активность образца CdS) проявил фотокатализатор, синтезированный с использованием гидротермальной обработки – твердый раствор $Cd_{0.35}Mn_{0.65}S$ (Рис. 1б). Высокая активность данного фотокатализатора обусловлена формированием твердого раствора с подходящими для выделения водорода значениями положений валентной зоны и зоны проводимости. Достигнутые значения активности на уровне 500 мкмоль $H_2$ на грамм фотокатализатора в час превышали значения, описанные для подобных систем в литературе.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента РФ МД-79.2020.3.

**Литература:**

[1] Козлова Е.А., Пармон В.Н. // Успехи химии. 2017. Т.86. С. 870-906.
[2] Potapenko K.O., Kurenkova A.Y., Bukhtiyarov A.V., Gerasimov E.Y., Cherepanova S.V., Kozlova E.A. // Nanomaterials. 2021. V.11. N2. 355:1-16

## УД-III-3

# Влияние трёх- и пяти- валентного допирования на фотокаталитическую активность диоксида титана в фазе рутил

Мурзин П.Д.[1], Лаптенкова А.В.[1], Рудакова А.В.[1], Емелин А.В.[1], Bahnemann D.W.[1,2]

*1 – Лаборатория Фотоактивные Нанокомпозитные Материалы СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия*

*2 – Institut fuer Technische Chemie, Gottfried Wilhelm Leibniz Universitaet Hannover, Germany*

*murzinpetrff@gmail.com*

Благодаря химической стабильности, нетоксичности и низкой стоимости диоксид титана является наиболее широко применяемым фотокатализатором в мире [1]. Вместе с тем, задача повышения эффективности $TiO_2$ остаётся актуальной: основными направлениями являются повышение фотокаталитической активности и расширение рабочего спектрального диапазона. Допирование является распространённым подходом для достижения данных целей [2].

В данной работе систематически исследовано влияние допирования на фотокаталитическую активность и физико-химические свойства диоксида титана при различных концентрациях допанта на примере Sc и Nb. В зависимостях фотоактивности от концентрации в обоих сериях допированных образцов проявляется наличие оптимальной концентрации [3-5], при которой фотоактивность максимальна. При этом зависимости работы выхода от концентрации допанта также имеют экстремумы при оптимальной концентрации: в случае допирования трёхвалентной примесью работа выхода уменьшается, а при допировании пятивалентной – увеличивается.

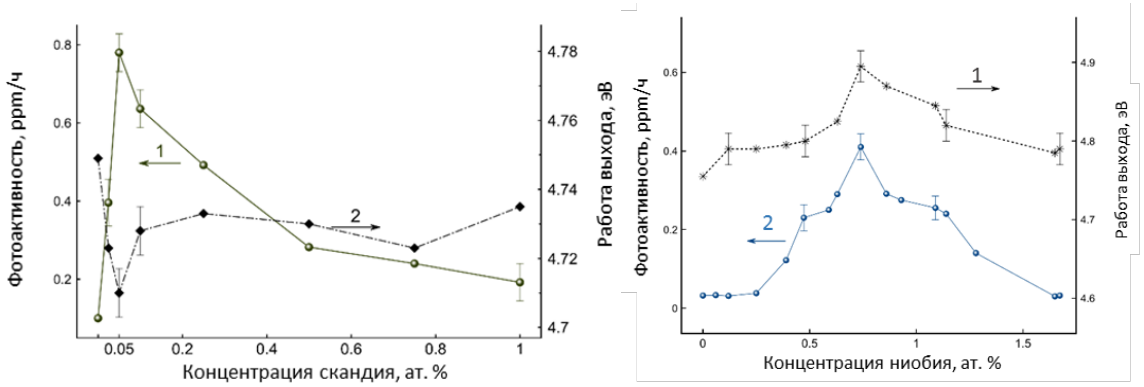



*Рис. 1. Слева: фотоактивность, определенная как начальная скорость разложения фенола, (зелёная кривая) и работа выхода (черная кривая) Sc-$TiO_2$ в зависимости от концентрации допанта. Справа: фотоактивность (зелёная кривая) и работа выхода (черная кривая) Nb-$TiO_2$ в зависимости от концентрации допанта.*

С помощью исследований фотоиндуцированного окрашивания и парамагнитных свойств образцов показано что как в случае допирования скандием, так и в случае допирования ниобием, положение уровня Ферми и работы выхода определяют собственные компенсирующие дефекты диоксида титана. Однако различная природа атомов допантов

приводит к неодинаковому положению сформированных дефектов относительно валентной зоны.

Описан предполагаемый механизм стабилизации дефектных центров, сформированных атомами допантов и собственными компенсирующими дефектами диоксида титана, который приводит к снижению рекомбинационной активности в области оптимальных концентраций и возрастанию фотокаталитической активности.

**Благодарности:** Исследование выполнено при поддержке РФФИ, грант 18-29-23035_мк, «Фотокатализаторы на основе полупроводниковых гетероструктур, реализующих Z-схему фотовозбуждения и разделения зарядов при облучении видимым светом», также авторы выражают благодарность ресурсным центрам «Наноконструирование фотоактивных материалов», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Физические методы исследования поверхности», «Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники», «Геомодель», «Образовательный ресурсный центр по направлению химия», «Инновационные технологии композитных наноматериалов» Научного Парка СПбГУ за техническое сопровождение характеризации образцов.

**Литература:**

[1] A. Fujishima et. al., “$TiO_2$ photocatalysis and related surface phenomena,” 2008, Surf. Sci. Rep.
[2] C. Di Valentin et al., “N-doped $TiO_2$: Theory and experiment,” 2007, Chem. Phys., vol. 339, no. 1–3, pp. 44–56.
[3] J. Z. Bloh et. al., “Designing Optimal Metal-Doped Photocatalysts: Correlation between Photocatalytic Activity, Doping Ratio, and Particle Size,” 2012
[4] A. A. Murashkina et. al., “Influence of the Dopant Concentration on the Photocatalytic Activity: Al-Doped $TiO_2$,” 2015
[5] P. D. Murzin et. al., “Effect of Sc3+/V5+ Co-Doping on Photocatalytic Activity of $TiO_2$,” 2020

## УД-III-4

# Нанокомпозитные полупроводниковые материалы для фотокаталитической деструкции загрязнителей и разложения воды

Селищев Д.С.[1,2], Ковалевский Н.С.[1,2], Асмедьянова А.Д.[1,2], Люлюкин М.Н.[1,2], Козлов Д.В.[1,2]
*1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*
*2 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*
*selishev@catalysis.ru*

Фотокатализ на полупроводниках рассматривается как один из эффективных методов использования энергии солнечного света, поступающего на Землю [1]. В целом полупроводниковые материалы могут использоваться для преобразования солнечной энергии различными способами: а) для преобразования энергии света напрямую в электричество за счёт фотовольтаического эффекта в различных кремниевых, кадмий-теллуровых, медь-индий-галий-селенидных, сенсибилизированных органическими красителями (ячейки Гретцеля), перовскитных и др. солнечных панелях [2]; б) для запасания энергии в виде энергии химических связей топлив и энергоёмких соединений посредством фотокаталитического или фотоэлектрохимического выделения водорода, восстановления углекислого газа и фиксации азота [3]; в) для проведения полезных химических реакций, например, для получения ценных продуктов посредством фотокаталитического или фотоэлектрохимического селективного парциального окисления и для очистки воды и воздуха посредством фотокаталитической деструкции и полного окисления загрязнителей [4]. Таким образом, фотокаталитические технологии могут решать как энергетические, так и экологические проблемы для обеспечения устойчивого развития.

Согласно современным представлениям, эффективный фотокатализатор должен иметь оптимальные положения валентной зоны и зоны проводимости для образования под действием излучения фотогенерированных носителей зарядов, обладающих достаточными потенциалами для осуществления целевых взаимодействий с донорами и акцепторами электронов. С этой точки зрения для фотокаталитических процессов окисления (например, деструкция органических загрязнителей) и восстановления (например, выделение водорода и восстановление $CO_2$) предъявляются различные требования. При этом фотокатализатор должен обеспечивать длительное время жизни фотогенерированных носителей зарядов, чтобы наблюдалась высокая активность.

Композитные материалы, полученные путём комбинации различных полупроводников, могут обладать повышенной фотокаталитической активностью за счёт оптимальных положений энергетических зон использованных полупроводников и возможности гетероперехода фотогенерированных носителей зарядов между полупроводниками в соответствии, например, с Z-схемой. В докладе будут представлены наши последние достижения в области создания композитных материалов, основанных на оксидах титана, вольфрама, кобальта, а также графитоподобного нитрида углерода, для эффективного использования света в фотокаталитических реакциях деструкции загрязнителей и разложения воды.

Ранее мы разработали способ получения фотокатализатора на основе диоксида титана, допированного азотом, который обладает высокой фотокаталитической активностью в реакциях окислительной деструкции загрязнителей под действием как УФ-, так и видимого излучений [5]. Этот материал используется в качестве основы для конструирования эффективных композитных фотокатализаторов для данного типа реакций. Показано, что поверхностная модификация азот-допированного диоксида титана соединениями некоторых переходных металлов, а также его сочетание с другими узкозонными полупроводниками приводит к улучшению стабильности фотокализатора и существенному повышению его активности под действием видимого света за счёт улучшения разделения зарядов.

В случае реакции фотокаталитического разложения воды катализаторы основаны на наноразмерном оксиде кобальта. Его комбинация с другими наноструктурными полупроводниками позволяет существенно повысить стабильность композитного материала под действием высокоинтенсивного излучения. Для каждого типа фотокаталитических реакций рассматриваются корреляции между физико-химическими характеристиками композитного материала и его фотокаталитической активностью.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 20-73-10135), РФФИ [проект № 20-33-90309] и совета по грантам Президента Российской Федерации (проект № МК-5634.2021.1.3).

**Литература:**

[1] X. Yang, D. Wang, ACS Appl. Energy Mater. 1 (2018) 6657.
[2] P.K. Nayak, S. Mahesh, H.J. Snaith, D. Cahen, Nat. Rev. Mater. 4 (2019) 269.
[3] S. Cao, L. Piao, X. Chen, Trends Chem. 2 (2020) 57.
[4] M.N. Lyulyukin, P.A. Kolinko, D.S. Selishchev, D.V. Kozlov, Appl. Cat. B 220 (2018) 386
[5] N. Kovalevskiy, D. Selishchev, D. Svintsitskiy, S. Selishcheva, A. Berezin, D. Kozlov, Cat. Comm. 134 (2020) 105841)

## УД-III-5

# Оксид кремния в качестве эффективного модификатора поверхности церий/циркониевых оксидных катализаторов селективного окисления CO

Каплин И.Ю., Тихонов А.В., Маслаков К.И., Дворяк С.В., Локтева Е.С.
*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*
*Химический факультет, Ленинские горы 1/3, Москва, Россия*
*kaplinigormsu@gmail.com*

Анализ литературы [1] показывает, что перспективными катализаторами разнообразных процессов служат оксидные системы на основе циркония или церия. Кроме того, исследования показывают, что модифицирование таких систем путем добавления $SiO_2$ позволяет в ряде случаев заметно улучшить текстурные свойства катализаторов [2,3]. Полученные катализаторы способны повысить показатели таких процессов, как селективное каталитическое окисление CO в присутствии водорода, необходимое для очистки сырья для топливных элементов.

В настоящей работе изучали каталитические свойства $CeO_2$-$SiO_2$ (CeSi), $ZrO_2$-$SiO_2$ (ZrSi) и модифицированных медью систем Cu/CeSi и Cu/ZrSi в CO-PROX. Все катализаторы получали двухстадийным темплатным методом [3], включающим синтез Ce- , Zr- или Cr-Zr-прекурсора в присутствии CTAB с последующим осаждением на него $SiO_x$*$nH_2O$ с помощью органического основания TMAOH. Нанесение меди на MSi (M = Ce или Zr) проводили путем осаждения из раствора нитрата меди до pH=9-10 (осадитель - раствор $K_2CO_3$, содержание меди составляло 5 масс.%). В составе катализаторов CO-PROX соотношение M:Si составляло 1 или 4. Все образцы прокаливали при 500$^o$C. Каталитические испытания проводили на установке УЛКат-1 («УНИСИТ», Россия), оснащенной проточным стальным реактором с неподвижным слоем катализатора (150 мг) в интервале 50-450°C. Состав газовой смеси на входе и выходе из реактора определяли методом ГХ (Хроматэк–Кристалл 5000.2, «Хроматек», Россия), применяли колонку Carboxen-1010 PLOT («Supelco», США).

Результаты каталитических испытаний в CO-PROX представлены на Рис.1, а. При 50-200°C конверсии CO (X(CO)) и $O_2$ (X($O_2$)) составляли менее 10% на катализаторах CeSi, независимо от соотношения Ce:Si (1 или 4). При повышении температуры до 250°C X(CO) и X($O_2$) увеличились в случае CeSi(1:1) (146 м$^2$/г), в то время как для CeSi(4:1) (135 м$^2$/г) они изменились незначительно. Таким образом, несмотря на относительно низкое содержание церия, CeSi(1:1) обеспечивает более высокие значения X(CO), X($O_2$) и селективности по $CO_2$ (S($CO_2$)) при высоких температурах реакции. С учетом близких значений удельной площади поверхности, причины такого поведения можно объяснить с помощью результатов ТПВ-$H_2$ (рис.1, б), позволивших обнаружить более высокую мобильность кислорода решетки для CeSi(1:1).

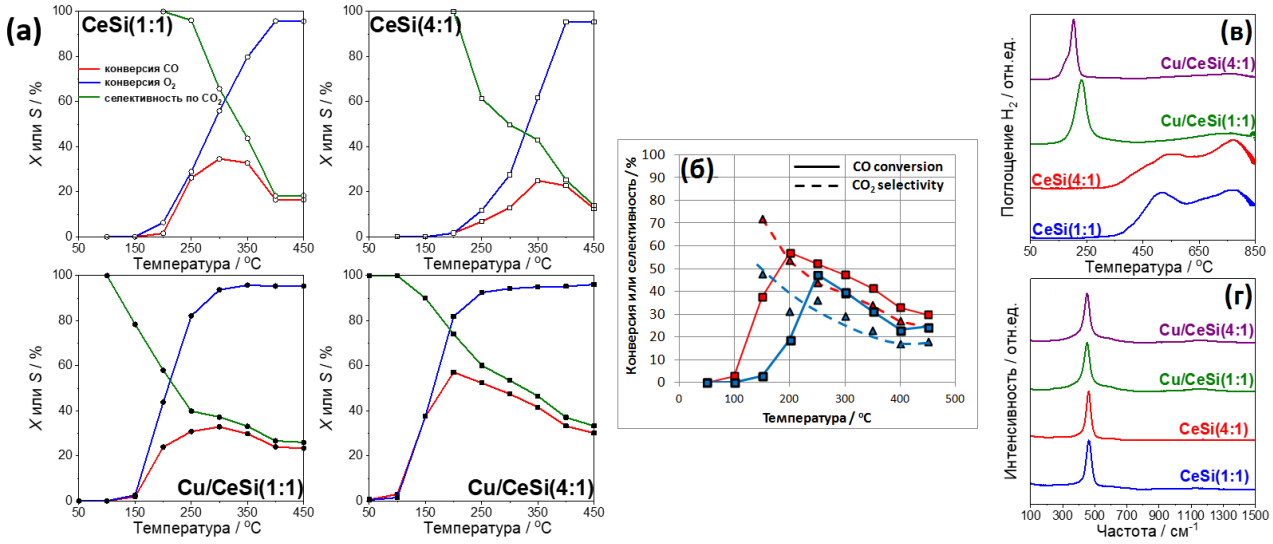



*Рис. 1. (а) – Результаты каталитических испытаний в CO-PROX; (б) – сравнение значений X(CO) и S($CO_2$) для Cu/CeSi(4:1) и Cu/ZrSi(4:1); (в) – профили ТПВ-$H_2$; (г) – спектры КР. Состав реакционной смеси 4 об.% CO, 3 об.% $O_2$, 13 об.% $N_2$ и 80 об.%. $H_2$, 95 мл/мин.*

Модификация медью приводит к улучшению каталитических свойств только в случае образца Cu/CeSi(4:1) (69 $м^2$/г), несмотря на меньшее значение $S_{BET}$ по сравнению с Cu/CeSi(1:1) (86 $м^2$/г). Метод спектроскопии КР заметных различий в структуре данных систем не выявил (Рис.1, в). Однако наличие плеча при низкой температуре на профилях ТПВ-$H_2$ Cu/CeSi(4:1) указывает на сильное взаимодействие между CuO и CeSi(4:1) и подтверждает присутствие меди как в виде отдельной фазы оксида, так и включенной в состав кристаллической решетки CeSi.

Причины наблюдаемых закономерностей изучены методами РФЭС, РФА, состояние меди в сложных оксидных системах также анализировали с помощью спектроскопии ЭПР при комнатной температуре. Физико-химические исследования проводили для образцов до и после каталитических испытаний. Полученные результаты позволяют заключить, что в случае немодифицированных систем CeSi наиболее эффективное соотношение Ce:Si для осуществления CO-PROX составляет 1:1 из-за более высокой подвижности решеточного кислорода. Напротив, в случае модифицированных медью систем повышенная эффективность характерна для Cu/CeSi(4:1). Причем Cu/CeSi(4:1) обеспечивает более высокие значения X(CO) и S($CO_2$) по сравнению с Cu/ZrSi(4:1) (Рис.1, г).

**Благодарности:** Исследования проведены с использованием оборудования, приобретенного за счет средств программы развития Московского университета, и при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90065.

**Литература:**

[1] Montini T., Melchionna M., Monai M., Fornasiero P. // Chem. Rev. 2016. V. 116. P. 5987-6041.
[2] Ivanov A.V., Lysenko S.V., Baranova S.V., Sungurov A.V., Zangelov T.N., A. Karakhanov E.A. / Micropor. Mesopor. Mater. 200. V. 91, P. 254–260.
[3] Lokteva E.S., Shishova V.V., Tolkachev N.N., Kharlanov A.N., Maslakov K.I., Kamaev A.O., Kaplin I.Yu., Savina I.N., Golubina E.V. // Molecules 2021. V. 26. P. 141-166.

## УД-III-6
## Композитные керамометаллические катализаторы паровой конверсии CO

Тихов С.Ф.[1], Минюкова Т.П.[1], Валеев К.Р.[1], Саланов А.Н.[1], Черепанова С.Н.[1], Садыков В.А.[1], Сморыго О.Л.[2], Микуцкий В.А.[2]
*1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*
*2 – Институт порошковой металлургии НАН Беларуси, Минск, Беларусь*
*tikhov@catalysis.ru*

Большую роль в водородной энергетике играют топливные элементы-электрохимические устройства, непосредственно преобразующие химическую энергию топлива в электричество. Паровая конверсия CO играет большую роль в увеличении выхода водорода и снижения концентрации CO после стадий паровой конверсии, парциального окисления или автотермического реформинга углеводородов или кислородсодержащих органических соединений [1]. Для использования в транспорте конвертеры синтеза водорода должны обладать максимально возможной компактностью, которая достигается увеличением активности единицы объёма катализатора, увеличением плотности каталитического слоя, увеличением тепло- и массообмена между катализатором и стенками реактора. Керамометаллические Cu-содержащие катализаторы являются перспективными системами с этой точки зрения по сравнению с традиционными пористыми оксидными катализаторами низкотемпературной паровой конверсии CO (НТ ПК CO).

Приготовление керамометаллических катализаторов включало механохимическое сплавление порошкообразного алюминия с медью (и железом), гидротермальную обработку специальной пресс-формы с полученным порошкообразным сплавом, которая приводила к цементированию порошка в монолит, сушку и прокаливание. В зависимости от формы внутреннего пространства можно было варьировать форму монолитов. Дополнительное армирование пенометаллами позволило также увеличить прочность и теплопроводность керамометаллов. Типичная микроструктура керамометаллических катализаторов включает металлические частицы, окруженные оксидной оболочкой, образующей единую высокопористую матрицу. Армирование порометаллами добавляет в микроструктуру неровные полоски соответствующего металла.

Для керамометаллов, полученных из сплава CuAl (13 мас.% Al), и CuFeAl (Cu:Fe:Al = 45:22:33) обнаружено, что с ростом времени механохимического сплавления удельная активность катализаторов в низкотемпературной конверсии CO изменяется пропорционально содержанию интерметаллида $Al_4Cu_9$, который концентрируется в металлических ядрах, и металлической меди, сконцентрированной в поверхностном слое оксидной оболочки, содержащей также оксиды алюминия, меди (и железа) [2,3]. Удельная активность на единицу поверхности меди оказалась существенно выше, чем у оксидного Cu-Zn-Al катализатора, что позволило предположить наличие других более активных центров на поверхности у ряда керамометаллов.

Сопоставление активности, отнесенной к единице массы керамометаллического и оксидного катализаторов, показало, что для мелкой фракции (0.14-0.25 мм) активность

оксидного выше вследствие более высокой (на порядок) удельной поверхности последнего. Однако, для крупной фракции (гранулированных катализаторов 5x5x5 мм) активность керамометаллов оказалась примерно в два раза выше из-за развитой макропористой структуры [3, 4].

Дальнейшее развитие керамометаллических катализаторов через увеличение концентрации алюминия в исходном прекурсоре и инкорпорирование порошкообразного оксидного Cu-Zn-Al катализатора в керамометаллической матрице позволило увеличить активность единицы реакторного объема по сравнению с чистым оксидным катализатором более, чем в 3 раза (рис.2) [5]!

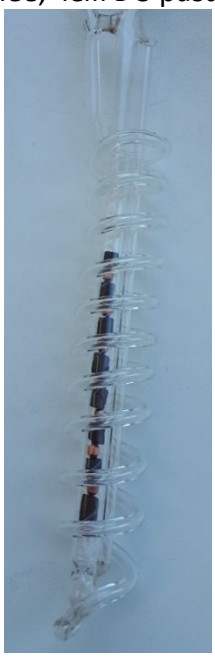


*Рис. 1. Лабораторный однорядный реактор Темкина [4].*

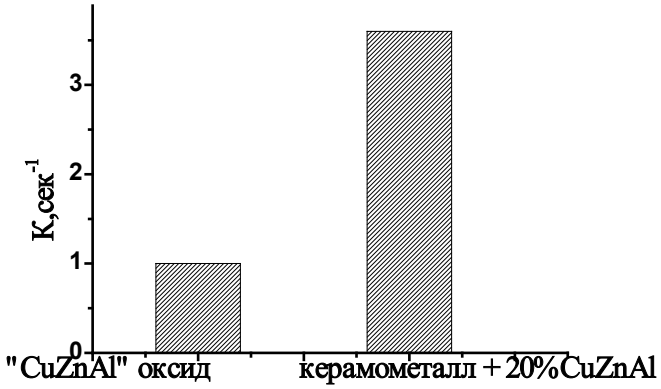



*Рис. 2. Активность единицы объема однорядного реактора Темкина с гранулированными катализаторами разного типа: «CuZnAl»– оксидный катализатор ИК-4-25, «керамометалл+20% CuZnAl» - керамометаллический катализатор с инкорпорированным оксидом. Условия испытаний: реактор Темкина, 10 гранул (5x5x5 мм), 210°C. объемная скорость 9200 $ч^{-1}$, $CO:H_2O:H_2$ = 8:42:50, давление 0, 1 МПа.*

Теплопроводность керамометаллов составляет от 2 до 3,5 Вт/мК, плотность – 3-4 г/$см^3$, что значительно превосходит характеристики известных оксидных катализаторов. Керамометаллы могут быть изготовлены в виде сложных форм, включая толстостенные покрытия на металлических теплообменных трубках. Высокая активность единицы объёма, высокая теплопроводность, возможность изготовления сложных форм позволяют предложить использование керамометаллические катализаторов для компактных устройств получения водорода.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ- БФФИ (проекты № 20-53-00009 Bel и X18P-100).

**Литература:**

[1] Kaltschmitt, T., Deutschmann, O. Fuel Processing for Fuel Cells. // Adv. Chem. Eng. 2012, P. 1–64.
[2] Tikhov S.F. et al.//RSC advances, 2017, v. 7, p. 42443.
[3] Tikhov S.F. et al.//Mater.Chem.Phys., 2018, v.2211, p.349.
[4] Tikhov S.F. et al//Chem. Eng. Journ., 2019, v. 374, p. 405.
[5] Tikhov S.F. et al.//ACS Omega, 2020, V.5, P.19928.

# УД-III-7
# Платиносодержащие электрокатализаторы для твердополимерных топливных элементов: пути повышения стабильности

Гутерман В.Е.[1], Алексеенко А.А.[1], Беленов С.В.[1,2], Могучих Е.А.[1], Паперж К.О.[1,2], Павлец А.С.
*1 – Химический факультет, Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия*
*2 – ООО «Прометей РД», Ростов-на-Дону, Россия*
*guter@sfedu.ru*

Платиносодержащие катализаторы широко используются в топливных элементах с протонообменной мембраной (ТПТЭ) и не будут заменены бесплатиновыми электрокатализаторами, как минимум, в среднесрочной перспективе [1]. При массовом производстве ТПТЭ доля Pt-содержащих катализаторов в их общей стоимости составит около 40%. Потребители ставят вопрос о необходимости уменьшения загрузки Pt в каталитических слоях мембранно-электродных блоков (МЭБ), не сопровождающейся снижением удельных характеристик и долговечности работы ТПТЭ. Фактически это требует повышения масс-активности электрокатализаторов без снижения их стабильности. При концентрации платины в МЭБах менее 0.2 мг/см2(мембраны) самостоятельную значимость приобретает величина площади электрохимически активной поверхности (ЭХАП), поскольку только большие ЭХАП позволяют эффективно доставлять реагенты к наночастицам (НЧ) Pt или ее сплавов.

Лаборатория «Наноструктурные материалы для электрохимической энергетики» Южного федерального университета с 2007 года проводит исследования в области получения, изучения состава, структуры и электрохимического поведения платиносодержащих электрокатализаторов, нанесенных на углеродные, модифицированные и композиционные носители. В представленном докладе описаны новые подходы и результаты исследований последнего времени, позволившие получить нанесенные платиновые и биметаллические электрокатализаторы, заметно превосходящие по сочетанию масс-активности и стабильности зарубежные аналоги. Речь преимущественно идет о катализаторах реакции электровосстановления кислорода (РВК), потребность в высоких активности и стабильности которых наиболее актуальна и трудно реализуема.

Разработана оригинальная методика жидкофазного синтеза Pt/C катализаторов, содержащих малоразмерные НЧ платины близкого размера, равномерно распределенные по поверхности носителя. Повышение упорядочения структурно-морфологических характеристик катализаторов привело к существенному росту их ЭХАП и, как следствие, масс-активности в РВК. При этом полученные электрокатализаторы не уступают по стабильности коммерческим Pt/C аналогам, содержащим НЧ платины большего размера (Рис. 1).

Новые Pt/C катализаторы получены на основе допированного атомами азота углеродного носителя KetjenBlack DJ-600. Усиление адгезии НЧ платины к азотсодержащему носителю привело к повышению стабильности катализаторов в условиях стресс-тестирования по сравнению с коммерческими аналогами.

Синтезированы биметаллические PtCu/C электрокатализаторы, содержащие PtCu НЧ с различной архитектурой: твердый раствор, Pt-оболочка — Cu-ядро, градиентная структура,

частицы на основе ядер Pt. Проведено сравнительное исследование электрохимического поведения катализаторов в состояниях «как получено» и de-alloyed. Несмотря на меньшие значения ЭХАП по сравнению с Pt/C аналогами, PtCu/C катализаторы проявляют большие масс-активность в РВК и стабильность в ходе стресс-тестирования [2,3]. Отметим, что состав de-alloyed $PtCu_{x-y}$/C катализаторов мало меняется в процессе стресс-тестирования. Это позволило провести успешные испытания таких катализаторов непосредственно в МЭБах водородо-воздушных ТПТЭ [4].

Результаты проведенных исследований позволили разработать масштабируемые технологии коммерческого производства отечественных Pt/C катализаторов серии PM (ПРОМЕТЕЙ РД, Россия). Применение катализатора PM40, а также других инновационных решений позволило достичь в энергетическом модуле топливного элемента с твердым полимерным электролитом с воздушным охлаждением удельной мощности более 1 кВт/кг [5].

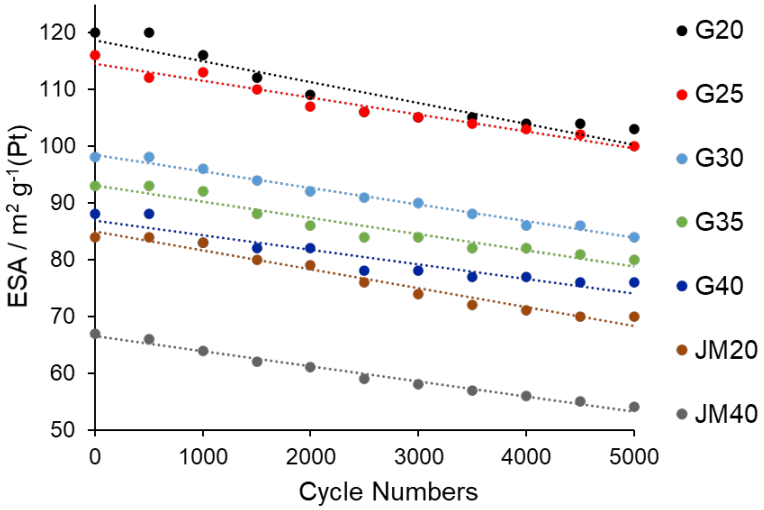



*Рис. 1. Зависимость ЭХАП катализаторов от числа циклов вольтамперометрического стресс-теста. Синтезированные (G20-G40) и коммерческие (JM20, JM40) Pt/C катализаторы. Число в названии соответствует ω(Pt) в катализаторе.*

**Благодарности:** Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания в сфере научной деятельности № 0852-2020-0019

**Литература:**

[1] Banham, DWH, Ye, S. // ACS Energy Letters. 2017. Vol. 2. P. 629 - 638.
[2] С.А. Киракосян, А.А. Алексеенко, В.Е. Гутерман и др. // Электрохимия. 2019. Т. 55(12). С. 1532–1542.
[3] A.S. Pavlets, A.A. Alekseenko, N.Yu. Tabachkova, etc. // International Journal of Hydrjgen Energy. 2021. Vol. 46(7). P. 5355-5368.
[4] V. Menshchikov, A. Alekseenko, V. Guterman, etc. // Nanomaterials. 2020. Vol. 10(4). 742.
[5] С. И. Нефедкин, В. Е. Гутерман, А. А. Алексеенко и др. // Российские нанотехнологии. 2020. Т. 15(3-4). С. 384–392.

## УД-III-8

# Никелевые катализаторы электроокисления водорода: влияние состояния поверхности Ni и электронный эффект второго металла

Ощепков А.Г.[1], Симонов П.А.[1], Кузнецов А.Н.[1], Квон Р.И.[1], Назмутдинов Р.Р.[2], Зайковский В.И.[1], Кардаш Т.И.[1], Федорова Е.А.[1], Шерстюк О.В.[1], Боннефонт А.[3], Савинова Е.Р.[4]

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

*2 – Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева, Казань, Россия*

*3 – Институт химии Страсбурга – университет Страсбурга, Страсбург, Франция*

*4 – Институт химии и процессов энергетики, окружающей среды и здоровья – университет Страсбурга, Страсбург, Франция*

*oshchepkov@catalysis.ru*

Топливные элементы (ТЭ) рассматриваются в качестве одних из ключевых экологически чистых источников энергии, которые наряду с аккумуляторами должны составить основу энергетики будущего. В настоящее время набольшее распространение получили водород-кислородные ТЭ на основе протон-обменных мембран. Однако значительный прогресс в разработке стабильных анион-обменных мембран с высокой ионной проводимостью, достигнутый в последние годы [1], стимулирует интерес к исследованию щелочных ТЭ на их основе. Основным преимуществом перехода из кислой среды в щелочную является возможность использования неблагородных и, как следствие, существенно более доступных катализаторов. Кроме того, скорость катодной реакции восстановления кислорода в щелочной среде существенно выше, чем в кислой. Однако анодная реакция окисления водорода, напротив, протекает с меньшей скоростью при повышении pH даже на платиновых катализаторах.

Среди неблагородных металлов наиболее перспективным кандидатом для производства анодных катализаторов для ТЭ с анион-обменными мембранами является никель, что обусловлено, в том числе, его высокой коррозионной стабильностью и низкой стоимостью. Однако ‘металлический’ никель проявляет довольно низкую активность в реакции окисления водорода, вследствие чего необходима его «активация». Одним из основных способов является сплавление никеля с другими металлами. При этом увеличение активности часто приписывается к электронному влиянию второго металла, хотя истинный физический смысл такого явления остается недостаточно изученным.

В данной работе проводится анализ серии моно- (Ni/C) и биметаллических (NiCu/C, NiMo/C) никелевых катализаторов, полученных методами электроосаждения или химического осаждения, с целью установить значимость обоих факторов (состояние поверхности никеля *vs* электронный эффект второго металла) на электрокаталитические свойства никеля в реакции окисления водорода в щелочной среде. Для этого катализаторы, полученные химическим способом, были протестированы как после контакта с воздухом, так и после предварительного восстановления в атмосфере водорода при высокой температуре. Помимо электрохимических и электрокаталитических измерений было проведено тщательное физико-химическое исследование катализаторов (ПЭМ(ВР), ЭДС, РФА, РФЭС) до и

после восстановительной обработки, которое позволило судить о структуре и составе частиц катализаторов, а также состоянии их поверхности. Кроме того, теоретические расчеты с использованием методов Монте Карло и теории функционала плотности позволили сделать важные выводы о характере адсорбции атомов водорода на поверхности Ni, NiCu и NiMo частиц. Было установлено, что состояние поверхности Ni/C катализаторов (металлическое *vs* частично окисленное) является ключевым параметром, определяющим их активность в реакции окисления водорода, вне зависимости от метода синтеза. Более того, состояние поверхности также играет первоочередную роль и в случае биметаллических NiCu/C и NiMo/C катализаторов. При этом роль второго металла может заключаться в стабилизации (до некоторой степени) определенного состояния поверхности катализатора, влияя тем самым на его стабильность.

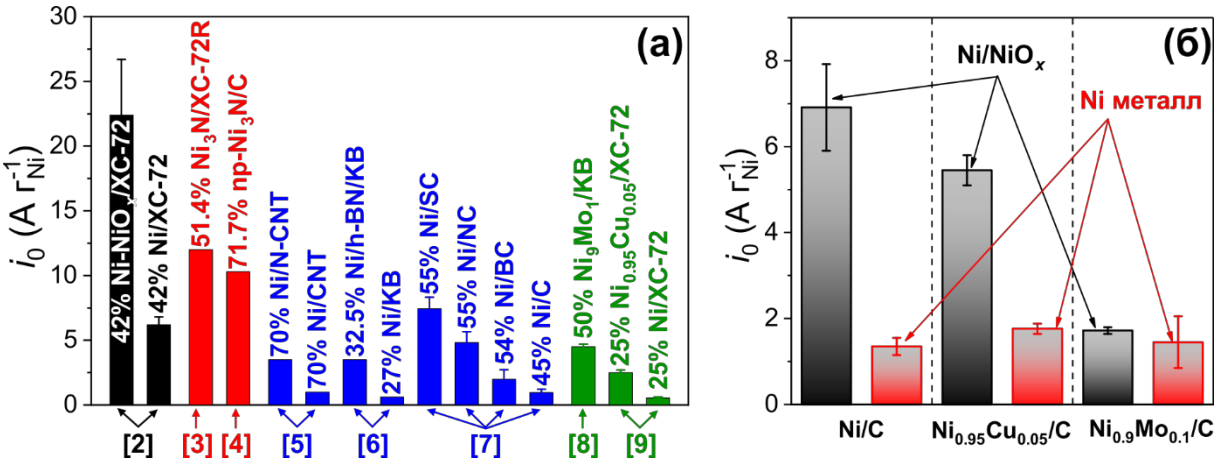



*Рис. 1. Сравнение массовой активности никелевых катализаторов в реакции окисления водорода (а) в зависимости от типа катализатора и (б) предобработки поверхности – до (черные столбцы) и после (красные столбцы) восстановления в атмосфере водорода.*

**Литература:**

[1] Arges C.G., Zhang L., // ACS Applied Energy Materials. 2018. T.1. C. 2991-3012;
[2] Oshchepkov A.G., Bonnefont A., Pronkin S.N., Cherstiouk O.V., Ulhaq-Bouillet C., Papaefthimiou V., Parmon V.N., Savinova E.R. // J. Power Sources. 2018. T. 402, C. 447–452;
[3] Ni W., Krammer A., Hsu C.S., Chen H.M., Schüler A., Hu X. // Angew. Chemie - Int. Ed. 2019. T. 58. C. 7445–7449;
[4] Wang T., Wang M., Yang H., Xu M., Zuo C., Feng K., Xie M., Deng J., Zhong J., Zhou W., Cheng T. // Energy Environ. Sci. 2019. T. 12. C. 3522–3529;
[5] Zhuang Z., Giles S.A., Zheng J., Jenness G.R., Caratzoulas S., Vlachos D.G., Yan Y. // Nat. Commun. 2016. T. 7. C. 10141;
[6] Gao L., Wang Y., Li H., Li Q., Ta N., Zhuang L., Fu Q., Bao X. // Chem. Sci. 2017. T. 8. C. 5728–5734;
[7] Yang F., Bao X., Li P., Wang X., Cheng G., Chen S., Luo W. // J. Mater. Chem. A. 2019. T. 7. C. 10936–10941;
[8] Kabir S., Lemire K., Artyushkova K., Roy A., Odgaard M., Schlueter D., Oshchepkov A., Bonnefont A., Savinova E., Sabarirajan D.C., Mandal P. // J. Mater. Chem. A. 2017. T. 5. C. 24433–24443;
[9] Cherstiouk O.V., Simonov P.A., Oshchepkov A.G., Zaikovskii V.I., Kardash T.Y., Bonnefont A., Parmon V.N., Savinova E.R. // J. Electroanal. Chem. 2016. T. 783. C. 146–151.

## УД-III-9
## Электрохимический синтез фото-, электро- и фотоэлектроактивных материалов для экологического катализа

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

В настоящее время материалы, содержащие наночастицы металлов или оксидов металлов, находят широкое применение в различных областях современной промышленности. Катализаторы на основе наночастиц платины или палладия и углеродного носителя с большой площадью поверхности используется в качестве электрокатализаторов в низкотемпературных топливных элементах и электролизерах. Катализаторы на основе наночастиц платины и палладия, нанесенных на оксидные материалы, широко используются для очистки газов от окиси углерода и других летучих органических соединений. Наноструктурированные олово и оксиды олова, оксиды железа известны как эффективные катализаторы окисления и элементы сенсоров. Оксиды титана, железа и цинка проявляют отличные фото- и фотоэлектрокаталитические свойства.

Для получения материалов, содержащих наночастицы металлов и оксидов металлов, широко используются как давно известные методы «мягкой химии», так и многие новые физические методы. В первом случае формирование частиц происходит за счет химического восстановления соответствующих предшественников различными восстановителями. Во втором случае наночастицы образуются при интенсивном физическом воздействии (механохимия, вакуумное распыление, крио-, плазмохимические методы и т.д.). Электрохимические подходы, в том числе нестационарный электролиз, также используются для синтеза наноструктурированных материалов.

Предлагаемый нами метод синтеза наноматериалов основан на явлении электрохимического разрушения металлов в щелочных или нейтральных растворах под действием переменного импульсного тока. В этих условиях многие переходные металлы разрушаются с образованием высокодисперсных оксидов с различными степенями окисления металла, благородные металлы диспергируются с образованием наночастиц металла. Такой подход к синтезу наноструктур характеризуется простотой технологического оформления, высокой скоростью получения конечного продукта, отсутствием необходимости использования поверхностно-активных веществ с целью предотвращения агломерации активных частиц.

В докладе будут рассмотрены основные принципы и механизмы формирования наночастиц металлов платиновой группы (Pt, Pd, Rh, их сплавы), наночастиц оксидов металлов (на примере оксидов Sn, Ni, Zn, Cu, Fe, Ti) в условиях нестационарного электролиза. На основе полученных данных о механизмах формирования частиц и данных о влиянии основных параметров процесса на их структурные и функциональных характеристики предложены методики синтеза соответствующих каталитически активных материалов и показаны

перспективы их использования для процессов гетерогенного катализа, электро- и фотокатализа [1-9].

**Литература:**

[1] Leontyev I., Kuriganova A., Kudryavtsev Yu., Dkhill B., Smirnova N. // Applied Catalysis A: General. 2012. V. 431 – 432. P. 120 – 125.
[2] Kuriganova, A.B., Leontyeva, D.V., Ivanov, S., Bund, A., Smirnova, N.V. //Journal of Applied Electrochemistry. 2016. V. 46 P. 1245
[3] Ulyankina, A., Leontyev, I., Maslova, O., Allix, M., Rakhmatullin, A., Nevzorova, N., Valeev, R., Yalovega, G., Smirnova, N. // Materials Science in Semiconductor Processing. 2018. V. 73. N. 111
[4] Kuriganova, A., Chernysheva, D., Faddeev, N., Leontyev, I., Smirnova, N., Dobrovolskii, Y.// Processes. 2020. V. 8 (6). № 712
[5] Kuriganova, A., Faddeev, N., Gorshenkov, M., Kuznetsov, D., Leontyev, I., Smirnova, N. A. // Processes. 2020. V. 8 (8), № 947
[6] Kuriganova, A.B., Leontyev, I.N., Ulyankina, A.A., Smirnova, N.V. // Mendeleev Communications. 2020. V. 30 (5). P. 663-665
[7] Ulyankina A., Avramenko M., Kusnetsov D., Firestein K., Zhigunov D., Smirnova N. // ChemistrySelect. 2019. V. 4. P. 2001 – 2007.
[8] Ulyankina A.A., Kuriganova A.B., Smirnova N.V. // Mendeleev Communications. 2019. V. 29. P. 215 – 217.
[9] Ulyankina, A., Mitchenko, S., Smirnova, N. // Processes. 2020. V.8, N 647.

## УД-III-10

# Электрокатализаторы для реакции выделения кислорода в щелочной среде на основе перовскитов состава $La_{1-x}Ca_xFe_{1-y}Ni_yO_{3-\delta}$ (x=0, 0.3, 0,5; y=0.3, 0.5)

Порохин С.В., Никитина В.А., Абакумов А.М.
*Сколковский Институт Науки и Технологии, Центр энергетических наук и технологий, Москва, Россия*
*Sergei.Porokhin@skoltech.ru*

Оксиды переходных металлов широко изучаются в качестве катализаторов для реакции выделения кислорода (РВК) в условиях щелочного электролиза. В настоящей работе демонстрируются высокая каталитическая активность и стабильность железо-никелевых перовскитов лантана, легированных кальцием ($La_{1-x}Ca_xFe_{1-y}Ni_yO_{3-\delta}$: x = 0, 0.3, 0.5; y=0.3, 0.5). Данные соединения синтезированы методом спрей-пиролиза раствора нитратов.

Электрохимические исследования перовскитов проведены с помощью вращающегося дискового электрода. Систематически изучено влияние степени замещения лантана кальцием на активность в РВК. Обнаружено, что, с увеличением степени замещения лантана, активность железо-никелевых перовскитов увеличивается (Рис. 1). Для изучения стабильности образцов был проведен анализ состава и структуры поверхности образцов после выдерживания в щелочных растворах. По данным просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифракции, после продолжительного контакта со щелочными растворами образец $La_{0.6}Ca_{0.4}Fe_{0.7}Ni_{0.3}O_{2.9}$ сохраняет изначальную кристаллическую структуру. Процессы гидроксилирования поверхности исследовали с помощью циклической вольтамперометрии. Показано, что в поверхностные редокс-процессы с участием никеля вовлечены несколько монослоев материала, что положительно влияет на каталитическую активность (Рис. 1). Для изучения механизма РВК исследовали зависимость скорости выделения кислорода от pH раствора. Выраженная зависимость перенапряжения выделения кислорода от pH свидетельствует об участии решеточного кислорода в РВК, что позволяет объяснить наблюдаемую высокую каталитическую активность полученных материалов [1, 2]. Активность образцов $La_{1-x}Ca_xFe_{0.7}Ni_{0.3}O_{3-\delta}$ превосходит аналогичную величину для катализаторов на основе оксида иридия.

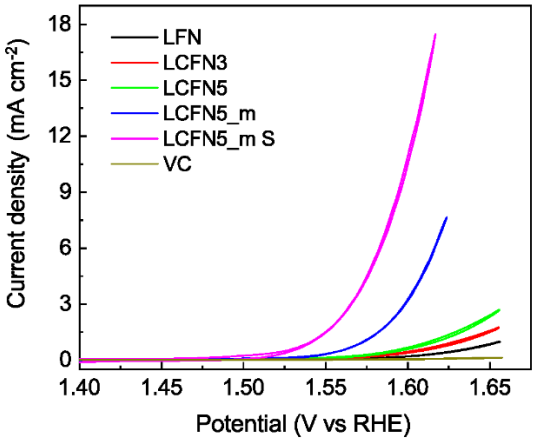



*Рис. 1. Вольтамперограммы электродов на основе $La_{1-x}Ca_xFe_{1-y}Ni_yO_{3-\delta}$ (x=0, 0.3, 0,5) в растворе 1 М NaOH.*

**Благодарности:** Работа выполнена при поддержке Сколковского Института Науки и Технологий, а также Страсбургского Института Химии и Процессов в Энергетике.

**Литература:**

[1] Grimaud, A., Diaz-Morales, O., Han, B. *et al.* // *Nature Chem.* 2017. 9, 457–465.
[2] Han B., *et al.// The Journal of Physical Chemistry C. 2018*. *122* (15), 8445-8454.

## УД-III-11

# Научные и технологические основы создания каталитически активных материалов в условиях нестационарного электролиза

Куриганова А.Б.[1], Фаддеев Н.А.[1], Леонтьев И.Н.[2], Смирнова Н.В.[1]
*1 – Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, Новочеркасск, Россия*
*2 – Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия*
*Kuriganova_@mail.ru*

На сегодняшний день накоплено большое количество данных о процессах формирования наночастиц металлов, оксидов металлов в процессе жидкофазного химического (электрохимического) синтеза с применением подхода «снизу-вверх», предполагающего восстановления соединений-предшественников до металлического состояния. Подход «сверху-вниз», основаны на измельчении объемного образца до дисперсного состояния путем механической или каким-либо другим видом обработки. Альтернативой традиционным методам «сверху-вниз» является электрохимическое диспергирование металлов под действием переменного импульсного тока. Данный подход к синтезу наноструктур характеризуется простотой технологического оформления, высокой скоростью получения конечного продукта, отсутствием необходимости использования поверхностно-активных веществ с целью предотвращения агломерации активных частиц.

Выяснение базовых принципов формирования наночастиц металлов в результате диспергирования металлического электрода в условиях нестационарного электролиза, является важнейшей задачей для развития электрохимических технологий получения электро- и каталитически активных материалов. Решение этой задачи позволит создать новые подходы к управлению функциональными свойствами наноматериалов на стадии их синтеза.

В докладе будут рассмотрены основные принципы и механизмы формирования наночастиц металлов платиновой группы (на примере Pt, Pd, сплавов Pt), оксидов металлов (на примере оксидов олова), а также одновременного формирования каталитически активных наночастиц (Pt) и частиц носителя (графеновые структуры) в условиях нестационарного электролиза. На основе полученных данных о механизмах формирования вышеуказанных частиц и данных о влиянии основных параметров процесса предложены методики синтеза соответствующих электрокактивных материалов и показаны перспективы их использования для процессов гетерогенного катализа, электрокатализа, для реализуемых в устройствах накопления и преобразования энергии.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 20-79-10063

## УД-III-12
## Электрокаталитическое фосфорилирование азотсодержащих гетероциклов

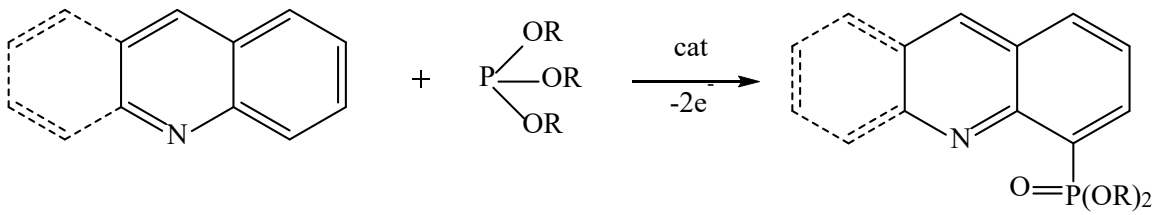
Никаншина Е.О., Грязнова Т.В., Холин К.В., Будникова Ю.Г.
*ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия*
*Elizaveta.nikanshina@yandex.ru*

Полиароматические гетероциклические системы имеют большое значение для синтетической химии. Они активно применяются для создания перспективных материалов, в катализе, а также в медицине. В частности, большое значение имеют конденсированные системы, содержащие пиридиновый фрагмент. Пиридин - это структурный фрагмент, который присутствует в натуральных продуктах, органических материалах, биологически активных молекулах и лекарственных препаратах. По статистике, пиридин стал одним из наиболее распространенных азотсодержащих гетероциклов в фармацевтических препаратах, одобренных в США [1]. Несмотря на большую полезность пиридина, традиционные методы его функционализации ограничены галогенированием, нитрованием, реакциями типа Чичибабина и металлизацией, которые обычно проводят в жестких условиях. В последние десятилетия появилось много новых реакций введения функциональных групп в пиридины и другие полиароматические азотные производные, среди которых большую роль играет С-Н функционализация, катализируемая переходными металлами [2]. Однако, описанные в литературе методы обладают рядом недостатков: многостадийность, использование большого количества дополнительного окислителя, высокие температуры.

Принципы зеленой химии подразумевают использование атом-экономных и экологически толерантных методов синтеза. Электрохимические реакции имеют ряд преимуществ: мягкие условия протекания, высокие скорости, селективность процесса, а также удобный операционный контроль с использованием таких параметров, как плотность тока и потенциал, который может быть легко автоматизирован. Важный аспект данной методологии заключается в том, что многие электрохимические процессы отвечают требованиям экологической чистоты.

Акридины с функциональными группами очень востребованы во многих областях, включая фармацевтику, катализ, оптоэлектронику и разработку современных материалов [3]. Однако, на настоящий момент известно сравнительно мало реакций успешного фосфорилирования акридина.

В данной работе представлены результаты исследований реакций фосфорилирования пиридинсодержащих конденсированных систем в присутствии различных катализаторов на основе соединений переходных металлов в электрохимических условиях (Схема 1).




R = Alk, Ph
cat = $CH_3COOAg$, $Ag_2O$, $AgNO_3$

*Схема 1. Электрокаталитическое фосфорилирование азотсодержащих гетероциклов*

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 19-13-00016.

**Литература:**

[1] Vitaku E. Smith D. T.; Njardarson J. T. Analysis of thestructural diversity, substitution patterns, and frequency of nitrogenheterocycles among U.S. FDA Approved Pharmaceuticals // J. Med.Chem. 2014. V.57. P. 10257−10274.
[2] Zhou F. Y., Jiao L. Recent Developments in Transition-Metal-Free Functionalization and Derivatization Reactions of Pyridines // Synlett. 2021. V. 32. P.159-178.
[3] Schmidt A., Liu M. Recent advances in the chemistry of acridines //Advances in Heterocyclic Chemistry. 2015. V. 115. P. 287-353.

## УД-III-13
## Электрохимически индуцируемые реакции аминирования (гетеро)ароматических субстратов с участием переходных металлов

Стрекалова С.О., Кононов А.И., Грязнова Т.В., Холин К.В., Будникова Ю.Г.
*ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия*
*so4nar36@yahoo.com*

Ароматические и гетероароматические аминные структурные фрагменты широко распространены в природных и биологически активных соединениях (фармацевтические препараты, агрохимикаты) и органических материалах (полимерах, красителях), а также лигандов для катализаторов [1]. Образование связи углерод-азот через прямую активацию ароматических С-Н связей в мягких электрохимических условиях считается одним из наиболее важных подходов, поскольку соответствует общепринятым критериям «зеленой химии» по сравнению с традиционными методами синтеза [2].

Были проведены реакции аминирования различных ароматических и гетероароматических субстратов различными аминирующими реагентами (фталимид, метилкарбамат и др.) в электрохимических мягких условиях (комнатная температура, без использования дополнительных окислителей) с использованием солей и комплексов таких металлов, как Cu, Co, Ni, Ag в качестве катализаторов (Рис. 1) [3].

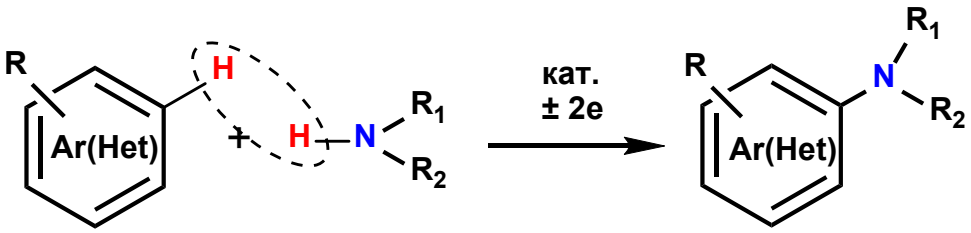



*Рис. 1. Электрокаталитическое аминирование (гетеро)ароматических субстратов*

Продукты аминирования получаются с выходами до 80%, методом ЦВА изучены электрохимические свойства используемых катализаторов и партнеров реакции. На основании данных препаративного электролиза, ЦВА и ЭПР предложена схема каталитического цикла [3].

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 19-13-00016.

**Литература:**

[1] Hili R. Yudin A.K. // Nature Chemical Biology. 2006. T.2. P. 284–287.
[2] Kärkäs M.D. // Chemical Society Reviews. 2018. T.47. P. 5786-5865.
[3]Gryaznova T.V., Kholin K.V., Nikanshina E.O., Khrizanforova V.V., Strekalova S.O., Fayzullin R.R., Budnikova Y.H. // Organometallics. 2019. T.38. P. 3617-3628.

# УД-III-14
# Каталитическая конверсия углеводородных топлив в синтез-газ для использования в энергоустановках

Потемкин Д.И.[1,2,3], Снытников П.В.[1], Кириллов В.А.[1], Собянин В.А.[1]
*1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*
*2 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*
*3 – Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия*
*potema@catalysis.ru*

В настоящее время наблюдается мировой тренд на начало активного внедрения водородной энергетики. Одним из главных препятствий на этом пути является проблема хранения водорода. Перспективным подходом к ее решению является применение синтетических топлив, обладающих высокой энергетической плотностью. При избыточной выработке электроэнергии ветрогенераторами, солнечными элементами и атомными электростанциями, она направляется на электролиз воды и производство водорода, который в свою очередь используется для гидрирования диоксида углерода с получением синтетических жидких (бензин, дизель, метанол) или газообразных (природный газ, пропан-бутан) топлив. Такой подход позволяет “обнулить” углеродный след и использовать существующую инфраструктуру хранения и транспортировки традиционных топлив. Кроме того, это позволяет комбинировать ископаемые и синтетические топлива и обеспечить постепенный переход от первых ко вторым.

Процессы получения водорода из различных углеводородных (УВ) топлив являются энергонапряженными многомаршрутными химическими реакциями, для эффективного проведения которых необходимо применение селективных и высокопроизводительных катализаторов, которые бы совмещали высокие активность, теплопроводность, коррозионную и термическую стойкость (Рис. 1А).

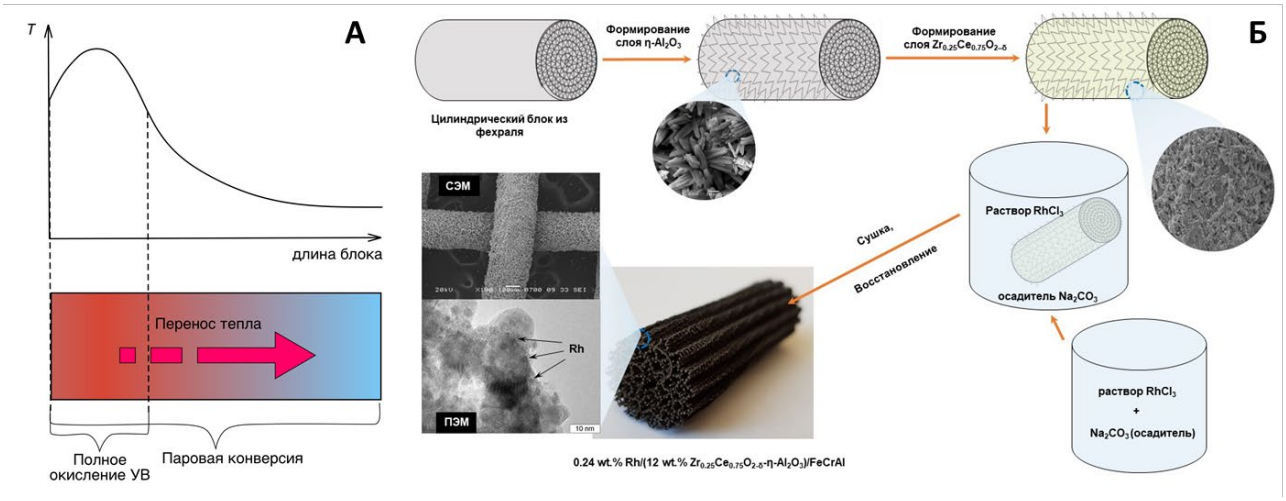



*Рис. 1. Типичный температурный профиль в слое катализатора для реакций парциального окисления и автотермической конверсии УВ (А). Схема приготовления композитного $Rh/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-\delta}$–$\eta$-$Al_2O_3$/FeCrAl катализатора конверсии УВ (Б).*

В докладе представлена стратегия дизайна высокоактивных композиционных структурированных катализаторов для процессов получения синтез-газа и водорода. Эти катализаторы представляют собой системы “наночастицы металлов/наночастицы активного

оксида/структурный оксидный компонент/структурированная металлическая подложка" (Рис. 1Б). Структурированная металлическая подложка обеспечивает эффективный отвод/подвод тепла для экзо-/эндотермических реакций, обладает хорошими гидродинамическими характеристиками и облегчает масштабный переход. Структурный оксидный компонент (оксид алюминия) обеспечивает термическую и коррозионную устойчивость и высокую удельную поверхность каталитического покрытия, выполняя защитную функцию для металлической подложки. Активный оксидный компонент (преимущественно оксиды церия-циркония) повышает устойчивость к зауглероживанию за счет кислородной подвижности и поддерживает высокую дисперсность активного компонента за счет сильного взаимодействия металл–носитель. Наночастицы металлов размером 1–2 нм участвуют в активации молекул-субстратов.

В качестве теплопроводящей подложки использованы фехралевые (FeCrAl) сетки, сформованные в цилиндрические блоки заданных размеров, на которые отжигом формировали слой α-$Al_2O_3$ и затем по методу Байера наносили покрытие η-$Al_2O_3$ с "дышащей" игольчатой морфологией. Далее методами пропитки и/или осаждения наносили смешанный оксид церия-циркония. Наночастицы Pt, Rh и других металлов были нанесены методом сорбционно-гидролитического осаждения [1].

В докладе обсуждаются результаты систематических исследований закономерностей протекания паровой, автотермической и воздушной конверсии природного газа, сжиженного углеводородного газа, бензина и дизельного топлива на полученных Pt- и Rh/$Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-\delta}$–η-$Al_2O_3$/FeCrAl катализаторах [2, 3]. Показаны высокая активность, стабильность работы и устойчивость к зауглероживанию композитных катализаторов в условиях реакций. Предложены математические модели реакций с учетом процессов тепло- и массопереноса [4]. Рассматриваются возможности и преимущества применения получаемых синтез-газа и метано-водородных смесей для питания энергоустановок на основе топливных элементов различных типов, турбин и двигателей внутреннего сгорания [5].

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты № 18-29-24015 и 19-33-60008, и РНФ, проект 19-19-00257.

**Литература:**

[1] Shoynkhorova T.B., Simonov P.A., Potemkin D.I., et al. // Applied Catalysis B: Environmental 2018. V. 237. P. 237-244.
[2] Shoynkhorova T.B., Rogozhnikov V.N., Potemkin D.I., et al. // International Journal of Hydrogen Energy 2019 V. 44. P. 9941-9948.
[3] Potemkin D.I., Rogozhnikov V.N., Ruban N.V., et al. // International Journal of Hydrogen Energy 2020 V. 45. P. 26197-26205.
[4] Zazhigalov S.V., Potemkin D.I., Snytnikov P.V., et al. // Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. 2020. V. 150. P. 107876.
[5] Снытников П.В., Потемкин Д.И., Усков С.И. и др. // Катализ в промышленности. 2018. Т. 18. № 2. С. 16-32.

# УД-III-15
# Механохимический синтез сплавных металлических катализаторов разложения углеводородов (на углерод и водород)

Бауман Ю.И.[1], Ковтун Б.Э.[2], Ермоленко В.А.[2], Мишаков И.В. [1,4], Шубин Ю.В. [3,4], Серкова А.Н.[1], Ведягин А.А.[1]

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

*2 – Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия*

*3 – Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск, Россия*

*4 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*

*bauman@catalysis.ru*

Процесс получения структурированных углеродных наноматериалов (УНМ) путем разложения различных углеводородов привлекает внимание многих исследователей. Применяя в качестве источника углерода разнообразные углеводороды (УВ), в том числе содержащие гетероатомы, можно получить различные формы углеродных материалов: нановолокна, нанотрубки, сферы и др. Тип получаемого углеродного продукта также зависит и от условий пиролиза (температура, состав катализатора) [1-3]. В общем виде уравнение для разложения УВ с получением УНМ можно записать следующим образом:

$$C_mH_n \rightarrow mC + n/2H_2 \qquad (1)$$

В настоящее время, процесс разложения углеводородов вызывает значительный интерес не только как метод синтеза УНМ, но и как способ получения водорода, позволяющий избежать выбросов оксидов углерода в атмосферу. Таким образом, поиск активных катализаторов разложения УВ и разработка способов их синтеза представляется актуальной задачей.

В наших предыдущих работах было показано, что самоорганизующиеся катализаторы, формирующиеся в результате дезинтеграции массивных сплавов, более активны и стабильны в процессе разложения хлоруглеводородов, чем нанесенные системы [4,5]. В то же время самоорганизующиеся катализаторы также проявляют высокую активность и в каталитическом пиролизе незамещенных углеводородов (например, этилена) [6]. Настоящая работа посвящена разработке одностадийного способа синтеза микродисперсных сплавов Ni-M (M = Cu, Mo, W) методом механохимического сплавления с целью последующего использования в качестве предшественников катализатора для синтеза УНМ из УВ.

Синтез микродисперсных сплавов Ni-M (M = Cu, Mo, W) осуществляли в планетарной мельнице «Активатор 2S» (ООО «Активатор», г. Новосибирск). Металлы в виде порошков предварительно смешивали в необходимом соотношении, после чего смесь помещали в стальной барабан вместе с мелющими телами (стальные шарики). Соотношение массы шаров и массы образца составляло 34. Поиск оптимальных условий сплавления никеля с другими металлами проводили при варьировании таких параметров как режим вращения, состав газовой среды, природа промотирующей добавки и др.

Каталитические испытания полученных образцов Ni-M (M = Cu, Mo, W) в процессе разложения хлорзамещенных и незамещенных углеводородов проводили в проточном

реакторе, оснащенном весами Мак-Бена. Данная гравиметрическая установка позволяет регистрировать измерения массы навески образца непосредственно в ходе реакции.

По данным электронной микроскопии, при взаимодействии массивных предшественников с углеводородами происходит дезинтеграция сплавов с образованием протяженных углеродных нитей (рис. 1).

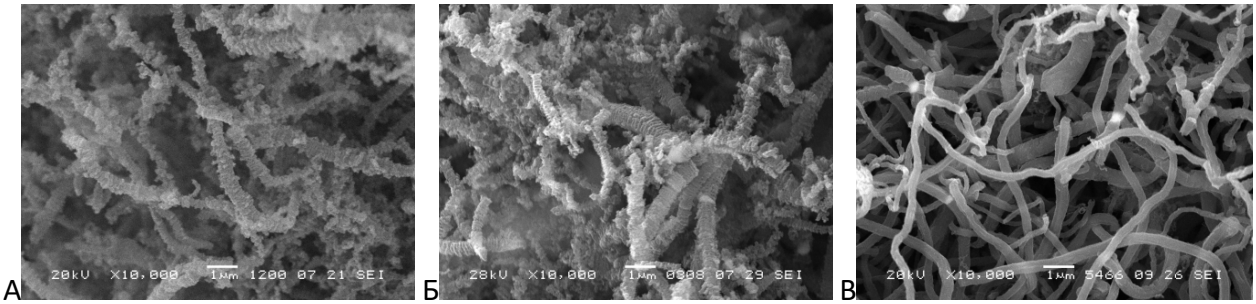



*Рис. 1. Микрофотографии растровой электронной микроскопии углеродного продукта, полученного разложением 1,2-дихлорэтана на 90Ni-10Mo (А) и 90Ni-10W (Б) при 600°С и этилена на 90Ni-10Cu (В) при 550°С катализаторах*

В докладе будут продемонстрированы результаты исследования влияния параметров сплавления (режим, природа промотирующей добавки, среда сплавления) на характеристики получаемых образцов и их каталитическую способность в реакции разложения различных углеводородов с получением УНВ и водорода.

**Благодарности**: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-29-19053_мк.

**Литература:**

[1] Song H., Shen W. // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. 2014. Vol. 14. No. 2. P. 1799-1810.
[2] Раков Э.Г. // Успехи химии. 2013. Т. 82. № 1. С. 27-47.
[3] Deshmukh A.A., Mhlanga S.D., Coville N.J. // Materials Science and Engineering: R:. 2010. V. 70. P. 1–28.
[4] Mishakov I.V., Vedyagin A.A., Bauman Y.I., Shubin Y.V., Buyanov R.A. Глава монографии Carbon Nanofibers: Synthesis, Applications and Performance. – Nova Science Publishers., 2018. С.77-181.
[5] Bauman Y.I., Rudneva Y.V., Mishakov I.V., Plyusnin P.E., Shubin Y.V., Korneev D.V., Stoyanovskii V.O., Vedyagin A.A., Buyanov R.A. // Heliyon. 2019. V. 5. P. e02428:1-10.
[6] Chinthaginjala J.K., Thakur D.B., Seshan K., Lefferts L. // Carbon. 2008. V. 46. P. 1638-1647.

# УД-III-16
# Получение $H_2$/синтез-газа из кислородсодержащих органических соединений химии С1

Бадмаев С.Д.[1], Пинигина А.Е.[1,2], Печенкин А.А.[1], Беляев В.Д.[1], Собянин В.А.[1]
*1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*
*2 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*
*sukhe@catalysis.ru*

Развитие современных технологий стимулирует исследования в области разработки портативных и автономных энергоустановок на базе топливных элементов. Топливом для таких энергоустановок является водородсодержащий газ, который может быть получен, в частности, путем каталитической конверсии углеводородов или оксигенатов [1]. Анализ литературы показывает, что кислородсодержащие органические соединения химии С1, такие как муравьиная кислота (МК), метанол, диметиловый эфир (ДМЭ) и диметоксиметан (ДММ) могут легко конвертироваться в водородсодержащий газ [2-5]. Относительно низкая температура их превращения по сравнению с традиционным углеводородным сырьем, а также отсутствие примесей соединения серы, которые являются ядом для большинства металлических катализаторов, делают кислородсодержащие органические соединения химии С1 весьма перспективными источниками водорода для разработки компактных энергоустановок на базе топливных элементов.

В докладе обсуждаются особенности каталитических процессов превращения оксигенатов химии С1 в водородсодержащий газ. Проведен сравнительный анализ поведения катализаторов, содержащих медь и благородные металлы, в реакциях паровой конверсии (ПК), парциального окисления (ПО) и разложения. На основе каталитических данных рассматривается возможность разработки мультитопливного процессора получения водорода или синтез-газа из метанола, МК, ДМЭ и ДММ для питания различных типов топливных элементов.

*Таблица. 1. Каталитические свойства $Pt/CeO_2$-$ZrO_2$ и $CuO$-$CeO_2/\gamma$-$Al_2O_3$ систем в паровой конверсии ДМЭ.*

| Катализатор | Реакция | T, °C | Селективность, % | | | W($H_2$), л/($г_{кат}$ · ч) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | $CO_2$ | CO | $CH_4$ | |
| $CuO$-$CeO_2/Al_2O_3$ | ПК ДММ | 300 | 95 | 5 | 0 | 15,5 |
| | ПК ДМЭ | 370 | 90 | 6 | 4 | 15 |
| | ПК метанола | 300 | 95 | 5 | 0 | 15 |
| | Разложение МК | 250 | 98 | 2 | 0 | 5 |
| $Pt/CeO_2$-$ZrO_2$ | Разложение МК | 300 | 90 | 10 | 0 | 4,5 |
| | Разложение метанола | 350 | 13 | 80 | 7 | 7 |
| | ПО ДММ | 400 | 18 | 75 | 7 | 8,5 |
| | ПО ДМЭ | 700 | 7,5 | 78 | 14,5 | 7 |

Каталитические реакции изучали в проточном кварцевом U-образном реакторе при атмосферном давлении в интервале температур 150-700 °C. Состав исходной реакционной

смеси и продуктов реакции определяли с помощью газового хроматографа «Хромос-1000» (Россия), снабженного детекторами по теплопроводности.

$CuO\text{-}CeO_2/\gamma\text{-}Al_2O_3$ катализатор готовили пропиткой по влагоемкости $\gamma\text{-}Al_2O_3$ раствором азотнокислых солей меди и церия. Полученные образцы сушили при 100 °C в течение 2 ч, затем прокаливали при 400 °C в течение 2 ч. $Pt/CeO_2\text{-}ZrO_2$ катализатор готовили методом гидролитического осаждения оксидов платины с последующим восстановлением водородом при 250 °C. Физико-химические характеристики катализаторов изучены с использованием различных методов: ТПВ, РФА, ПЭМВР, EDX и ИКС.

В таблице 1 приведены сравнительные данные каталитических свойств при конверсии МК, метанола ДМЭ и ДММ на катализаторах $Pt/CeO_2\text{-}ZrO_2$ и $CuO\text{-}CeO_2/\gamma\text{-}Al_2O_3$. Полученные результаты свидетельствуют о том, что:

– бифункциональный катализатор $CuO\text{-}CeO_2/\gamma\text{-}Al_2O_3$, содержащий на своей поверхности кислотные и медьсодержащие центры, обеспечивает высокую активность и селективность при конверсии оксигенатов в водородсодержащий газ. В частности, этот катализатор при температуре 250-370 °C обеспечивает полную конверсию МК, метанола, ДМЭ и ДММ, и производительность по $H_2$ 5-15 л/($г_{кат}$ · ч). При этом, концентрация CO в получаемом водородсодержащем газе не превышает 1 об.%, что позволяет использовать такую смесь для питания высокотемпературных топливных элементов с полимерным протонпроводящим электролитом (ТЭППЭ) без какой либо очистки от CO;

– катализатор $Pt/CeO_2\text{-}ZrO_2$, содержащий поверхностные частицы металла размером 1-2 нм, демонстрирует высокую эффективность в реакциях разложения МК и метанола, а также парциального окисления ДМЭ и ДММ кислородом воздуха. Катализатор обеспечивает полное превращение МК, метанола, ДМЭ и ДММ в водородсодержащий газ пригодный для питания твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ).

Важно добавить, что высокая эффективность изученных катализаторов в реакциях конверсии МК, метанола, ДМЭ и ДММ позволяет использовать их для создания мультитопливных процессоров, способных генерировать водород из различного исходного сырья без смены катализатора и режима работы процессора.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390009-1).

**Литература:**

[1] Li D., Li X., Gong J. // Chemical Reviews. 2016. V.116. P. 11529-11653.
[2] Бадмаев С.Д., Ахметов Н.О., Печенкин А.А., Собянин В.А., Пармон В.Н. // Доклады Академии наук. 2019. Т.487. №4. С.396-400.
[3]Badmaev S.D., Pinigina A.E., Belyaev V.D., Sobyanin V.A. // Kimya Problemləri (Chemical Problems). 2020. V.18. N4. P.436-444.
[4]Badmaev S.D., Akhmetov N.O., Sobyanin V.A. // Topics in Catalysis. 2020. V.63. N1-2. P.196–202.
[5]Pechenkin A., Badmaev S., Belyaev V., Sobyanin V. // Energies. 2019. V.12. N18. P. 3577.

## УД-III-17

# Никелевые катализаторы углекислотной конверсии метана на основе носителя SBA-15, модифицированного оксидами La, Ce и Mn

Дорофеева Н.В.[1], Грабченко М.В.[1], Ларичев Ю.В.[2], Зайковский В.И.[2], Liotta L.F.[3], ВодянкинаО.В.[1]

*1 – Томский государственный университет, Томск, Россия*

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

*3 – CNR - Institute for the Study of Nanostructured materials (CNR-ISMN), Italy*

*nv-dorofeeva@yandex.ru*

Никельсодержащие катализаторы обладают высокой активностью в реакции углекислотной конверсии метана, однако, их практическое применение ограничено малой стабильностью вызванной спеканием частиц и интенсивным процессом образования продуктов углеотложения с участием частиц активного компонента $Ni^0$. Современные исследования направлены на решение данных проблем за счет использования носителей обладающих основными и окислительно-восстановительными свойствами [1, 2], развитой поверхностью [3], промотирования благородными металлами [4]. Среди известных носителей можно выделить La- и Ce-содержащие системы способные повышать дисперсность частиц $Ni^0$ и способствующие окислению углерода, образующегося во время реакции. Увеличению стабильности и снижению углеотложения также может способствовать введение добавок $MnO_2$.

В настоящей работе проведено исследование и сравнение каталитических свойств никелевых катализаторов на основе мезопористого SBA-15, модифицированного индивидуальными оксидами La, Ce и двойными оксидами La-Mn, Ce-Mn, в процессе углекислотной конверсии метана.

Предшественники катализаторов состава 10% $Ni/MeO_X$/SBA-15 (Me = La, Ce) и 10% $Ni/MeMnO_x$/SBA-15 с соотношением Me:Mn = 1:1 были получены методом последовательной пропитки по влагоёмкости. Синтезированные образцы исследованы методами низкотемпературной адсорбции $N_2$, РФА, МУРР, $H_2$-ТПВ, ПЭМВР. Активность предвосстановленных катализаторов изучена в процессе углекислотной конверсии метана в диапазоне температур 450 – 800 $^oC$.

Комплексом физико-химических методов показано, что введение модификаторов и активного компонента не изменяет структуру носителя, а частицы оксидов распределены как на внутренней, так и внешней поверхности SBA-15. Оксид лантана в отличие от Ce и Mn, вероятно, взаимодействует с SBA-15 с образованием поверхностных силикатов лантана и приводит к увеличению толщины стенки исходного носителя. Распределение и размер частиц NiO зависит от распределения оксидов-модификаторов в образцах. В отсутствии модификаторов для Ni/SBA-15 наблюдаются незначительные изменения гексагональной пористой структуры носителя, связанные с частичным внедрением ионов никеля в структуру. Восстановительная обработка немодифицированного Ni/SBA-15 приводит к образованию частиц $Ni^0$ с размером ОКР около 15 нм, однако по данным ПЭМВР можно наблюдать и частицы большего размера. Введение модифицирующих добавок на поверхность носителя

способствует как диспергированию предшественника NiO, так и формированию частиц $Ni^0$ меньшего размера (ОКР около 10 нм) после восстановления. Помимо этого, установлено, что восстановительная обработка образца содержащего двойной оксид La-Mn приводит к диффузии марганца к частицам $Ni^0$ с повышением концентрации Mn вблизи поверхности Ni наночастиц.

Сравнительные исследования каталитических свойств полученных систем в реакции углекислотной конверсии метана показали большую чувствительность конверсии метана по отношению к составу носителей. Для всех исследованных катализаторов конверсия $CO_2$ была выше, чем конверсия $CH_4$, что связано с побочными реакциями, в том числе шифт-конверсией монооксида углерода ($CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O$). Добавление оксида марганца в качестве модификатора в составе катализаторов приводит к снижению конверсии $CO_2$ и $CH_4$, и в зависимости от природы модификатора и содержания марганца конверсия газов возрастает в следующей последовательности: $Ni/LaMnO_x/SBA\text{-}15 < Ni/CeMnO_x/SBA\text{-}15 < Ni/SBA\text{-}15 < Ni/CeO_2/SBA\text{-}15 < Ni/La_2O_3/SBA\text{-}15$. Соотношение $H_2/CO < 1$ для катализаторов, содержащих оксиды $CeO_2$ и $La_2O_3$, при температурах выше 600 °C, что связано с окислением углерода образующимся в результате разложения метана. Для катализаторов, модифицированных двойными оксидами, $H_2/CO \geq 1$ при 600-700 °C.

Для отработанных катализаторов установлено, что значительное количество продуктов углеотложения наблюдается для катализатора Ni/SBA-15 (около 50 %), введение $La_2O_3$ в состав $Ni/La_2O_3/SBA\text{-}15$ приводит к существенному снижению количества углеродсодержащих продуктов (до 1,5 %), а в присутствии марганецсодержащего модификатора (как в случае CeMnOx, так и для $LaMnO_x$) их наличие не обнаружено. В докладе будет обсуждено влияние распределения оксидных модификаторов на природу и распределение предшественников активного компонента и наночастиц Ni после восстановления в структуре упорядоченной мезопористой матрицы SBA-15, а также каталитические свойства и стабильность Ni-содержащих катализаторов в реакции углекислотной конверсии метана.

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

**Литература:**

[1] Xu L., Liu W., Zhang X., Tao L., Xia L., Xu X., Song J., Zhou W., Fang X., Wang X. // ChemCatChem. 2019. V.11. P. 2887-2899.
[2] Tatiparthi V., Pintar S.A. // Appl. Catal. A. 2020. V. 599. P. 117603.
[3] Amin M.H. // Catalysts. 2020. V.10. Article number 51.
[4] Yu M., Zhu Y.-A., Lu Y., Tong G., Zhu K., Zhou X. // Appl. Catal. B. 2015. V. 165. P. 43.

## УД-III-18

# Исследование никелевых катализаторов на основе индивидуальных и бинарных оксидов La и Ce в процессе углекислотной конверсии метана

Грабченко М.В.[1], Pantaleo G.[2], Puleo F.[2], Зайковский В.И.[3], Liotta L.F.[2], Водянкина О.В.[1]

*1 – Томский государственный университет, Томск, Россия*

*2 – Istituto per lo Studio dei Materiali Nanostrutturati (ISMN)-CNR, Palermo, Italy*

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

*marygra@mail.ru*

Углекислотная конверсия метана (УКМ) является перспективным методом ресурсосберегающей переработки биомассы в ценные продукты тонкого органического синтеза (включая продукты превращения синтез-газа) и экологически чистые топлива (в том числе водород). Катализаторы на основе Ni нашли широкое применение в процессе УКМ, ввиду их относительно низкой стоимости и высокой доступности. Повышение стабильности Ni центров, снижение которой связано с образованием углеродных отложений, а также спеканием никелевых частиц, является одной из самых важных задач при создании высокоэффективных каталитических процессов получения водорода и синтез-газа из метана.

$La_2O_3$ является наиболее часто используемым носителем для катализаторов УКМ, благодаря своим основным свойствам и способности активировать $CO_2$ с образованием $La_2O_2CO_3$, который подавляет осаждение углерода [1] Однако, низкая дисперсия активного металла, нанесенного на $La_2O_3$, является основной проблемой использования $Ni/La_2O_3$ катализаторов. Среди оксидов переходных металлов, в качестве носителя для Ni катализаторов, особый интерес представляет $CeO_2$, ввиду его высокой кислородной емкости, окислительно-восстановительных свойств, а также оптимального значения удельной поверхности, что способствует стабилизации металла в высокодисперсном состоянии [2]. Более того, $CeO_2$ обладает собственной активностью в отношении $CH_4$ и $CO_2$. Использование бинарных оксидов $CeO_2$-$La_2O_3$, в качестве носителей, позволяет решить проблему стабильности и устойчивости к процессам углеотложения в УКМ, за счет комбинирования свойств индивидуальных оксидов. Как известно, метод и условия приготовления катализаторов во многом определяют их активность. В связи с чем, целью работы стало исследование влияния способа приготовления индивидуальных и бинарных носителей на основе $CeO_2$ и $La_2O_3$ при варьировании pH среды и соотношения La/Ce на формирование Ni НЧ на поверхности катализатора и исследование влияния структуры, морфологии, фазового состава на каталитические свойства и стабильность в реакции УКМ.

Индивидуальные и бинарные носители $La_2O_3$-$CeO_2$ с различным мольным соотношением La/Ce (0,25, 1 и 4) были синтезированы золь-гель методом с использованием лимонной кислоты, в качестве комплексообразующего агента, и аммиака, в качестве агента pH.

Ni (10 мас.%) наносили на полученные носители методом пропитки по влагоемкости. Полученные носители и катализаторы были прокалены при 800 °C и 600 °C, соответственно. Методика синтеза материалов была выбрана на основании предыдущих исследований [3], в результате которых было показано положительное действие основного агента ($NH_4OH$) на

текстурные и структурные характеристики катализаторов, а также их активность и стабильность в реакции УКМ. Установлено, что разные каталитические свойства синтезированных $Ni/La_2O_3$ (при pH-2 и 9) обусловлены различной природой активных Ni центров с точки зрения размеров кристаллитов, взаимодействия с носителем и различной способности к активации $CH_4$.

Физико-химические свойства образцов как свежеприготовленных, так и после каталитических испытаний, были исследованы с использованием методов низкотемпературной адсорбции $N_2$, РФА, ТПВ-$H_2$, ПЭМ ВР, ТГА, КР-спектроскопии.

Исследование реакционной способности поверхности предшественников Ni-содержащих катализаторов в режиме ТПВ-$H_2$ показало, что введение $La_2O_3$ в состав бинарного носителя в количестве 0,25 и 1 влияет на природу образующихся Ni-содержащих фаз и характер их взаимодействия с носителем. Установлено, что смешанные перовскитные фазы $La_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}$ и $La_{0.5}Ce_{0.5}O_{1.75}$, обнаруженные для $La_2O_3$-$CeO_2$ носителей с La/Ce=0.25 и 1, предотвращают образование никелатов лантана и способствуют формированию сильного взаимодействия между частицами NiO и поверхностью носителя, что особенно заметно для $Ni/La_2O_3$-$CeO_2$ с La/Ce=0.25. Согласно результатам ПЭМ ВР, крупные Ni частицы до 0,5 нм были обнаружены для образца $Ni/CeO_2$. Введение $La_2O_3$ в состав носителя существенным образом влияет на размеры Ni частиц и их распределение по поверхности бинарного носителя $La_2O_3$-$CeO_2$: размеры частиц снижаются (5-20 нм), изменяется их локализация (НЧ активного компонента, главным образом, расположены на межзеренных границах носителя). Повышение содержания $La_2O_3$ в составе носителя (La/Ce=4) приводит к укрупнению агрегатов Ni НЧ, нарушает равномерность их распределения.

Каталитическое испытание с градиентом температуры при 400 - 800 °C в УКМ, выявило более высокую каталитическую активность для образца с соотношением La/Ce=0.25. Стабильное превращение $CH_4$ и $CO_2$ (при 650 ° C в течение 24 ч), зарегистрированное для данного катализатора, объясняется наличием небольших Ni кристаллитов, которые ограничивают образование углеотложений. Образец $Ni/CeO_2$ характеризуется наименьшим содержанием углерода, но имеет более низкие каталитические конверсии при сохраненной стабильности, что связано со слабой способностью к активации $CO_2$.

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

**Литература:**

[1] Li X., Li D., Tian H., Zeng L., Zhao Z.-J., Gong J. // Appl. Catal. B Environ. 2017. V. 202. P. 683–694.
[2] Aghamohammadi S., Haghighi M., Maleki M., Rahemi N. // Molec. Catal. 2017. V. 431. P. 39.
[3] Grabchenko M., Pantaleo G., Puleo F., Vodyankina O., Liotta L.F. //Int. J. Hydrog. Energy. V. 46.(11), 2021. P. 7939–7953.

## УД-III-19
## Получение водорода из этанола в мембранном реакторе с блочным катализатором

Садыков В.А.[1,2], Краснов А.В.[1], Беспалко Ю.Н.[1], Еремеев Н.Ф.[1], Сморыго О.Л.[3]
*1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*
*2 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*
*3 – Институт порошковой металлургии, Минск, Республика Беларусь*
*sadykov@catalysis.ru*

Использование компактных каталитических мембранных реакторов, в которых в одном пространстве расположены высокоактивный катализатор и мембрана с селективной водородной проницаемостью, является эффективным, недорогим и экологически чистым способом получения чистого водорода из биотоплив [1, 2]. Настоящая работа посвящена разработке технологии получения водорода с использованием реакторов на основе нанесенных асимметричных протонпроводящих мембран и высокоактивных блочных каталитизаторов в реакции паровой конверсии этанола.

Для создания газоплотного слоя каталитической мембраны был синтезирован нанокомпозит $NiCu/Nd_{5,5}WO_{11,25-\delta}$, с использованием порошка вольфрамата неодима ($Nd_{5,5}WO_{11,25-\delta}$) и суспензии наночастиц никель-медного сплава, полученных методом механической активации и модифицированным методом Пекини, соответственно. Нанесение нанокомпозита на подложки с градиентной пористостью на основе Ni-Al пеносплава осуществлялось с топливной стороны мембраны из суспензии с последующей прокалкой при 1100 °C в потоке водорода до достижения газоплотной структуры. Блочный носитель сотовой структуры был изготовлен из фольги Fe-Cr-Al сплава с защитным слоем $\alpha$-$Al_2O_3$. Активный компонент, состоящий из $\gamma$-$Al_2O_3$, $Pr_{0,3-x}Sm_xCe_{0,35}Zr_{0,35}O_2$, Ni + Ru наносили последовательно методом пропитки. Для проведения реакции паровой конверсии этанола была разработана конструкция реактора, сочетающая в одном пространстве катализатор и мембрану. Тесты проведены с использованием специально созданной установки.

Данная новая конструкция мембранного каталитического реактора была протестирована с варьированием таких параметров как концентрации и скорость подачи исходных реагентов, температурные режимы. Наблюдается почти полная конверсия этанола за счет высокой активности каталитического блока. Показано, что оптимальными условиями подавления коксообразования являются использование смеси этанола и воды с соотношением 1/6 в низкотемпературном режиме, либо с соотношением 1/4 в области средних температур. Кроме коксообразования, существуют другие побочные процессы, негативно влияющие на выход синтез -газа, в частности, образование метана и $CO_2$. Показано, что разбавление исходной топливной смеси способствует образованию $CO_2$ только в случае обедненной этанолом смеси, при обогащении гораздо большее влияние оказывает температура процесса. В области высоких температур выход метана минимален и не зависит от прочих параметров. Обогащение смеси этанолом смещает максимум выхода метана в среднетемпературную область, а разбавление смеси приводит к снижению выхода метана во всех случаях.

Наблюдается тенденция уменьшения выхода синтез-газа при разбавлении смеси аргоном и уменьшении температуры, причем зависимость от температуры в ряде случаев носит немонотонный характер (Рис. 1(а)). Типичные значения водородной проницаемости мембраны составили ~ 3 Нмл $H_2$/(см$^2$мин) при 800 °C (Рис. 1(б)), что является высоким показателем и обеспечивается высокой смешанной протонной-электронной проводимостью нанокомпозита NiCu/$Nd_{5,5}WO_{11,25-\delta}$ [2]. Для мембраны с нанесенными слоями катализатора в реакции паровой конверсии этанола проницаемость была не выше 1,2 Нмл $H_2$/(см$^2$мин) [2], что показывает преимущество реактора с блочным катализатором. Проницаемость растет при увеличении содержания этанола в смеси, что увеличивает выход водорода и разницу его парциальных давлений с топливной и продувочной сторон – движущую силу переноса через мембрану. Энергия активации водородной проницаемости (15 – 20 кДж/моль) определяется не только подвижностью протонов, но и сопряженным переносом электронов, а также массопереносом в микропористом слое мембраны с градиентной пористостью.

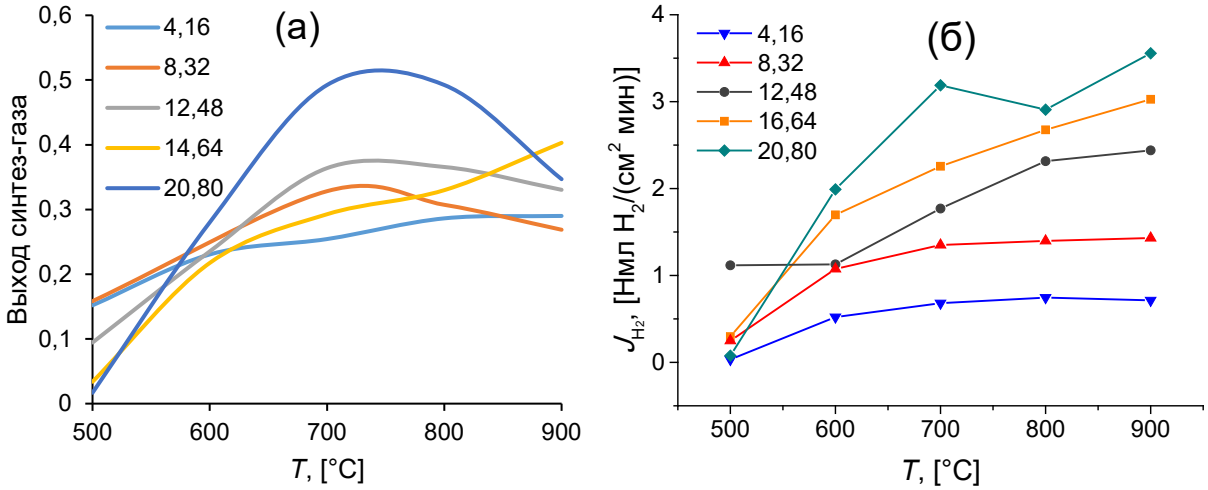



*Рис. 1. Зависимость выхода синтез-газа (а) и водородной проницаемости мембраны (б) от температуры реакции. Мольное соотношение этанола к воде ¼, время контакта 6,7 с. Коды вида «6,13» - концентрации этанола и воды в исходной смеси Ar, %*

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проекты АААА-А21-121011390007-7, АААА-А21-121011390009-1).

**Литература:**

[1] Gallucci F., Basile A. // Int. J. Hydrogen Energy. 2008. V. 33. P. 1671

[2] Sadykov V.A., Eremeev N.F., Fedorova Y.E., Krasnov A.V., Bobrova L.N., Bespalko Y.N., Lukashevich A.I., Skriabin P.I., Smorygo O.L., Van Veen A.C. // Int. J. Hydrogen Energy. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.01.106

## УД-III-20

# Влияние технологии производства на физико-химические и эксплуатационные свойства топлив для реактивных двигателей

Яновский Л.С., Варламова Н.И., Попов И.М., Бородако П.В.
*Центральный институт авиационного моторостроенияимени П.И. Баранова, Москва, Россия*
*lsyanovskiy@ciam.ru*

В докладе представлены результаты исследований физико-химических и эксплуатационных свойств топлив для реактивных двигателей отечественного производства по различным технологиям получения керосиновых фракций при переработке нефтяного сырья: прямогонные, гидроочищенные, гидроочищенные фракции продуктов гидрокрекинга и каталитического крекинга вакуумных газойлей.

Исследован химический и структурно-групповой состав топлив, производящихся по различным технологиям глубокой переработки нефти, с применением метода высокоэффективной хромато-масспектрометрии.

Показано влияние технологии производства и химического состава топлив на их эксплуатационные свойства: противоизносные, характеристики сгорания, совместимость с уплотнительными и конструкционными материалами, а также предельно-допустимые температуры применения топлив в топливной системе авиационных двигателей.

Исследованы процессы газообразования и тепловые эффекты при термодеструкции топлив, полученных по технологиям гидрокрекинга и каталитического крекинга вакуумных газойлей, на проточной установке при P=0,1 МПа в интервале температур 350-900 $^0$C. Представлены результаты исследования охлаждающих свойств топлив и жидких углеводородных соединений в условиях термодеструкции, в том числе каталитической, в каналах реакторов при давлениях до P=10 МПа. Установлено неоднозначное влияние высоких давлений на тепловые эффекты реакций при каталитической деструкции.

На основании полученных данных создана методология проектирования оптимальных рецептур топлив, получаемых по технологиям глубокой переработки нефтяного сырья, в системе «летательный аппарат-двигатель-топливо».

Работа финансировалась в рамках НИР шифр «Эффект-РТ» по госконтракту № № 192202010159200000000000/19208.4442018.18.022 с Минпромторгом России.

# УД-III-21
# Гидрирование $CO_2$ на биметаллических Fe-содержащих катализаторах с добавками переходных металлов

Евдокименко Н.Д.[1,2], Капустин Г.И.[2], Ткаченко О.П.[2], Калмыков К.Б.[3], Кустов А.Л.[1,2,3]
*1 – Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия*
*2 – Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия*
*3 – Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
*nikolayevdokimenko@bk.ru*

Проблема накопления $CO_2$ в атмосфере является одной из важнейших экологических проблем для исследователей со всего мира. В то же время углекислый газ — это перспективное сырье для различных производств.[1] Главной трудностью на пути вовлечения его в производство является инертность молекулы $CO_2$.[2] Одним из перспективных вариантов решения этой проблемы является прямое каталитическое гидрирование углекислого газа на различных гетерогенных катализаторах.[3, 4] Как правило, в роли активной фазы выступают переходные металлы, в особенности железо.[5]

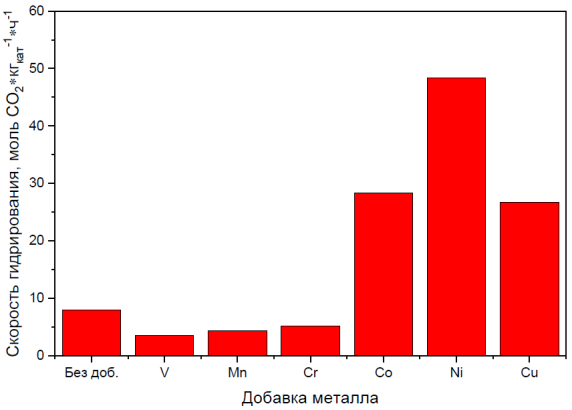



*Рис. 1. Скорость гидрирования $CO_2$ на катализаторах 5%Fe-1%Me/$ZrO_2$(La) с добавками переходных металлов четвертого периода ($H_2$:$CO_2$ = 2:1, 40000 $ч^{-1}$, 280 ˚C, 1 атм.)*

В работе исследован ряд добавок переходных металлов четвёртого периода Периодической системы к Fe-содержащим катализаторам гидрирования $CO_2$. Для этого методом совместной пропитки по влагоемкости была синтезирована серия катализаторов 5%Fe1%Me/$ZrO_2$(La), где Me - переходный металл, включая V, Mn, Cr, Co, Ni, Cu, Zn. Полученные результаты (Рис. 1) демонстрируют, что введение V, Mn или Cr приводит к снижению активности, а введение даже небольших количеств Co, Ni, Cu значительно увеличивает активность катализаторов в гидрировании $CO_2$ по сравнению с образцом катализатора без добавки второго металла 5%Fe/$ZrO_2$(La). Было выбрано оптимальное содержание добавок Co (1 % масс.), Ni (0.1 % масс.) и Cu (2 % масс.) в биметаллических Fe-содержащих катализаторах. Эти оптимизированные системы были детально исследованы рядом физико-химических методов анализа (температурно-программированное восстановление водородом, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния, спектроскопия в УФ-, ИК-и видимой области, сканирующая и просвечивающая электронная микроскопии) и испытаны в реакции гидрирования $CO_2$ в широком диапазоне температур от 220 °C до 350 °C и давлений от 1 атм. до 100 атм. Установлен характер влияния этих добавок на свойства катализатора в гидрировании $CO_2$. Сделано предположение, что введение добавок кобальта и никеля способствует более глубокому восстановлению железа и приводит к значительному увеличению скорости гидрирования $CO_2$, но, из-за высокой активности этих металлов в процессах гидрирования,

увеличивается скорость образования метана. В ряде случаев, при использовании катализатора, с добавкой кобальта, удалось добиться значительного увеличения доли олефинов по отношению к углеводородам $C_{2+}$. Введение в катализатор добавки меди позволяет значительно увеличить скорость гидрирования $CO_2$, увеличить селективность образования углеводородов $C_{2+}$, и повысить вероятности роста цепи, скорее всего за счет протекания гидрирования $CO_2$ через стадию образования метанола.

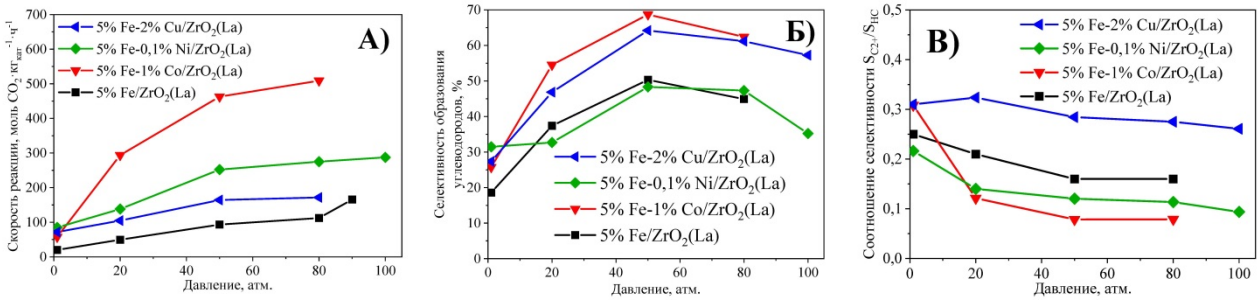



*Рис. 2. Зависимость характеристик гидрирования $CO_2$ на катализаторах 5%Fe-1%Me/$ZrO_2$(La) с добавками переходных металлов четвертого периода в зависимости от давления ($H_2$:$CO_2$ = 2:1, 40000 $ч^{-1}$, 320 ˚C): А) Скорость реакции гидрирования, Б) Селективность образования углеводородов, В) Доля $C_{2+}$ среди углеводородов*

С повышением давления и температуры увеличивается скорость гидрирования $CO_2$ (Рис. 2А.) и происходит изменение вклада различных реакций, протекающих на поверхности катализатора из-за их различной зависимости от термодинамических и кинетических параметров. При увеличении давления до 50 атмосфер (Рис. 2Б.) во всех случаях наблюдается повышение селективности образования углеводородов $C_1$-$C_{10}$, дальнейшее повышение давления не приводит к изменению селективности образования углеводородов или, напротив, снижает ее. Доля углеводородов $C_{2+}$ (Рис. 2В) и вероятность роста цепи для всех образцов, снижаются с ростом давления в реакторе, кроме образца катализатора, промотированного медью. Доля олефинов среди углеводородных продуктов снижается с увеличением давления. Таким образом, оптимальным давлением проведения процесса гидрирования $CO_2$ можно считать 50-80 атм. Увеличение температуры до 340 °C приводит к увеличению скорости гидрирования $CO_2$ и селективности образования углеводородов, в том числе $C_{2+}$ и олефинов.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 20-73-10106.

**Литература:**

[1] Jun Ma, Nannan Sun, Xuelan Zhang and other // Cat. today. 2012. 148. C. 221-231.

[2] Wang W., Wang S., Ma X., Gong J. // Chem. Soc. Rev. 2011. 40. C. 3703-3727.

[3] Dai W. L., Luo S. L., Yin S. F., Au C. T. // Appl. Catal. A. 2009. 366. 2.

[4] Centi G., Perathoner S. // Catal. Today. 2009. 148. 191.

[5] Saeidi S., Amin S., Rahimpour M. // J. of $CO_2$ Util. 2014. 5. 66–81.

## УД-III-22

# О проблеме «супер» хранения водорода в графитовых нановолокнах

Нечаев Ю.С.[1], Давыдов С.Ю.[2], Денисов Е.А.[3], Черетаева А.О.[4], Шурыгина Н.А.[1], Костикова Е.К.[5], Вержичинская С.В.[6], Гаврилов Ю.В.[6]

*1 – ЦНИИЧермет им. И.П. Бардина, Центр металловедения и физики металлов, Москва, Россия*

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

*3 – Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*

*4 – Тольяттинский государственный университет, НИИ прогрессивных технологий, Тольятти, Россия*

*5 – Карельский центр РАН, Институт прикладных математических исследований, Петрозаводск, Россия*

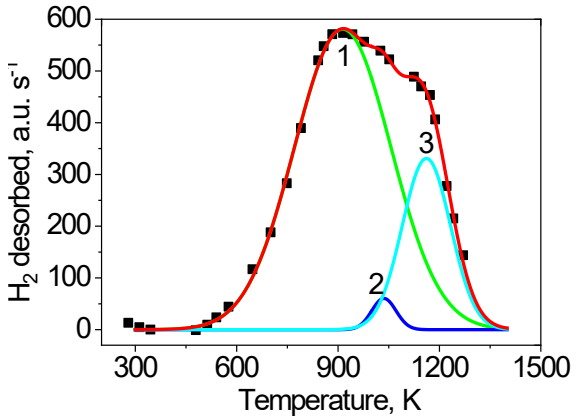
*6 – Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*

*yuri1939@inbox.ru*

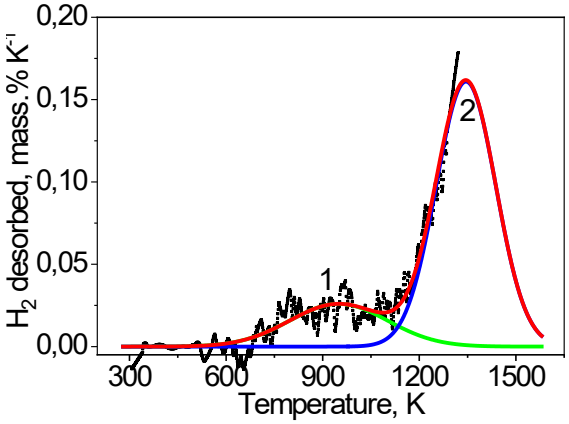
В данной работе была применена эффективная методология [1–5] для анализа хорошо известных (но никем не воспроизведенных) данных [6–10] по «супер» сорбции водорода в ноу-хау активированных графитовых нановолокнах (ГНВ).

Такая обработка [1–5] данных [6, 9] (см. ниже Рис. 1 и Рис. 2) позволила впервые определить (двумя независимыми методами) характеристики десорбционного пика №1, а именно: температуру наибольшей скорости десорбции $T_{max}$ = 914-950 K, энергию активации десорбции $Q$ = 39 ± 3 кДж/моль, частотный фактор константы скорости процесса десорбции $K_0$ ≈ 0,15 $c^{-1}$, количество выделившегося водорода ~ 7 мас.% $H_2$. Эти результаты удовлетворительно согласуются с результатами анализа [1–5] данных [10].

Вместе с тем следует отметить, что большое количество попыток воспроизвести экспериментальные данные [6-10], например, работа [11], не увенчались успехом.




*1.*




*2.*

*Рис. 1. Аппроксимация тремя гауссианами (пики № 1-3) термодесорбционного спектра (кривая «а» на рис. 8 в [6], скорость нагрева в = 0,17 K/c) для образца из ГНВ типа «елочка», подвергнутого адсорбционно-десорбционной обработке при 300 K (24 ч) в газообразном водороде ($P_{H2}$ = 11–4 МПа).*

*Рис. 2. Аппроксимация двумя гауссианами (пики №1, 2) температурной производной термогравиметрической кривой «с» (см. Рис. 7 в [6]) для образца из ГНВ типа «елочка», подвергнутого адсорбционно-десорбционной обработке и последующему нагреванию (в = 0,17 K/c) в чистом He.*

Как отмечалось выше, анализ [1-5] данных термодесорбции и термогравиметрии [6, 10] по водороду в ноу-хау активированных графитовых нановолокнах показал наличие

необычного пика десорбции (при 914-950 K) с аномально высоким содержанием водорода (~ 7 мас.%, т.е. атомное отношение H/C ≈ 0,9, как у графана), но с весьма низкими (по сравнению с графаном [2]) значениями энергии активации и частотного фактора.

Физику таких процессов можно описать, используя результаты [1, 2] для процессов, обозначенных там как I и II.

Ноу-хау технологию активации ГНВ в работах [6-10] можно раскрыть, используя результаты [1-5] и анализируя экспериментальные данные [6-10], особенно, электронно-микроскопические данные на Рис. 5 в работе [10], интерпретированные в работах [1-5]).

Следует отметить, что данные на Рис. 5 в [10] можно рассматривать как прямое экспериментальное доказательство реальной возможности «супер» сорбции [6-10].

Роль и атомный механизм спилловер-эффекта в «супер» сорбции рассмотрены в [3].

Некоторые специфические факторы и аспекты, связанные с аномальными (еще никем не воспроизведенными) результатами ноу-хау [6–10], рассмотрены в обзорах [12–14].

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-29-19149 мк.

**Литература:**

[1] Нечаев Ю.С. // УФН. 2006. Т. 176. С. 581-610. Physics-Uspekhi. 2006. V. 49. P. 563-591.
[2] Nechaev Yu.S., Veziroglu T.N. // Int J Phys Sci. 2015. V. 10. P. 54-89.
[3] Nechaev Yu.S., Alexandrova N.M., Shurygina N.A., Cheretaeva A.O. // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2020. V. 28. P. 233-237.
[4] Nechaev Yu.S., Alexandrova N.M., Cheretaeva A.O., Kuznetsov V.L., Oechsner A., Kostikova E.K., Zaika Yu.V. // Int J Hydrogen Energy. 2020. V. 45. P. 25030-25042.
[5] Заика Ю.В., Костикова Е.К., Нечаев Ю.С. // ЖТФ. 2021. Т. 91. С. 232-241. Techn Phys. 2021. V. 91. P. 210-231.
[6] Park C., Anderson P.E., Chambers A., Tan C.D., Hidalgo R., Rodriguez N.M. // J Phys Chem B. 1999. V. 103. P. 10572-10581.
[7] Rodriguez N.M., Baker R.T.K. United States patent US 5653951. 1997.
[8] Rodriguez N.M., Baker R.T.K. United States patent US 6159538. 2000.
[9] Baker R.T.K. Encyclopedia of Materials: Science and Technology. Elsevier. 2005. P. 932-935.
[10] Gupta B.K., Tiwari R.S., Srivastava O.N. // J Alloys Comp. 2004. V. 381. P. 301-308.
[11] Rzepka M., Bauer E., Reichenauer G., Schliermann T., Bernhardt B., Bohmhammel K., Henneberg E., Knoll U., Maneck H.-E., Braue W. // J Phys Chem B. 2005. V. 109. P. 14979-14989.
[12] Maeland A.J. // Int Sc J for Alternative Energy and Ecology. 2002. # 1. P. 19-29.
[13] Nechaev Yu.S., Yurum A., Tekin A., Yavuz N.K., Yurum Yu., Veziroglu T.N. // Amer J Analyt Chem. 2014. V. 5. P. 1151-1165.
[14] Nechaev Yu.S., Makotchenko V.G., Shavelkina M.B., Nechaev M.Yu., Veziroglu A., Veziroglu T.N. // Open J Energy Efficiency. 2017. V. 6. P. 73-79.

# УД-III-23
# Разработка никельсодержащих катализаторов для твердых источников водорода на основе боргидрида натрия

Нецкина О.В., Комова О.В., Симагина В.И., Озерова А.М., Тайбан Е.С.
*Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*
*netskina@catalysis.ru*

Аккумулирование электроэнергии в водородном цикле выступает в качестве основного сценария перехода мировой энергетики к безуглеродным энергоносителям [1]. Однако из-за низкой плотности и высокой коррозионной активности водорода стоит вопрос его перевода в компактное состояние. Для длительного хранения наиболее предпочтительно химическое связывание водорода. Среди водородсодержащих соединений гидриды не имеют конкурентов по массовому и объёмному содержанию водорода (до 20 мас%), а их взаимодействие с водой увеличивает выход водорода в 2 раза за счет вовлечения воды в процесс газогенерации. Известно, что гидролиз гидридов сопровождается выделением большого количества тепла. Наиболее низкий тепловой эффект – около 80 кДж на моль водорода, – наблюдается при гидролизе боргидрида натрия ($NaBH_4$), но для достижения полной конверсии гидрида требуется либо нагрев до 110°C [2], либо добавление кислот [3], либо присутствие катализаторов [4]. При нагреве раствора $NaBH_4$ и его кислотном гидролизе в образующемся водородсодержащем газе присутствует примесь диборана [5], что ограничивает его использование для питания топливных элементов. На сегодняшний день основные исследования сосредоточены на каталитическом гидролизе $NaBH_4$ в присутствии дешёвых кобальтовых катализаторов [6]. Следует отметить, что за последние 3 года стоимость кобальта увеличилась в 3 раза вследствие его востребованности в производстве литий-ионных источников питания. Альтернативным катализатором гидролиза $NaBH_4$ выступает никель, стоимость которого в 6 раз меньше кобальта.

В данном исследовании проведено сравнение кинетических закономерностей гидролиза $NaBH_4$ в присутствии кобальтовых и никелевых катализаторов, добавленных в состав твердых водородгенерирующих композиций. Было установлено, что активность никелевого катализатора почти в 2 раза меньше, чем кобальтового, несмотря на больший размер частиц последнего. При этом наблюдается слабая зависимость скорости генерации водорода от концентрации гидрида, что указывает на ключевую роль адсорбции реагентов в этом процессе. Учитывая монослойный характер адсорбции боргидрид-аниона, были определены константы адсорбции. Согласно полученным результатам, константа адсорбции для никелевого катализатора имеет почти в 4 раза меньшее значение, чем для кобальтового. Возможной причиной лимитирования адсорбции реагентов может выступать хемосорбированный водород, накапливающийся в ходе реакции на поверхности активного компонента. По данным ТПД $H_2$, никелевый катализатор содержат в 2 раза больше водорода, чем кобальтовый. Было отмечено, что введение кобальта в состав никелевых катализаторов приводит увеличению их активности, но при восстановлении их предшественников в реакционной среде не наблюдается образование биметаллических частиц, которые имели бы

более низкую адсорбционную емкость по отношению к водороду. Было предложено повысить эффективность биметаллических никель-кобальтовых катализаторов за счет покрытия никелевых частиц тонким слоем кобальта как более активного металла, в меньшей степени удерживающий водород на поверхности [7].

В рамках развития методов гидридного синтеза катализаторов гидролиза $NaBH_4$ было впервые реализовано использование пространственно-ограниченных коллоидных систем, так называемых нанореакторов. На первом этапе синтеза биметаллических никель-кобальтовых катализаторов были приготовлены исходные никелевые ядра с использованием амфифильных реагентов в качестве поверхностно-активных соединений: додецилбензолсульфонат натрия, цетилтриметиламмоний бромид, тетраоктиламмоний хлорид, диоктилсульфосукцинат натрия. Было установлено, что в случае додецилбензолсульфоната натрия формируются наиболее активные и стабильные в гидролизе $NaBH_4$ никелевые частицы. Однако они характеризуются слабовыраженными магнитными свойствами. Это затрудняет их отделение от реакционной среды для последующей регенерации. Термическая обработка при 500 °C в инертной атмосфере привела к повышению намагниченности образца. Полученные магнитные частицы никеля были использованы в качестве исходной матрицы для нанесения кобальта. В результате был синтезирован никель-кобальтовый катализатор со структурой «ядро-оболочка» (Рис. 1). Его введение в состав твердой гидридсодержащей композиции в 4 раза повысило скорость газогенерации по сравнению с исходным никелевым катализатором.

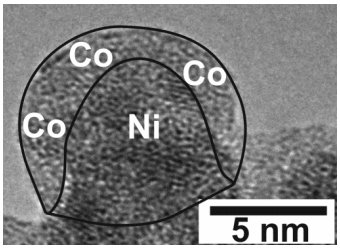



*Рис. 1. Частица никель-кобальтового катализатора со структурой «ядро-оболочка»*

Таким образом, был разработан ферромагнитный никель-кобальтовый катализатор со структурой «ядро-оболочка» для твердых источников водорода на основе $NaBH_4$, который обеспечивает высокую скорость газогенерации после добавления воды из любого природного источника.

**Благодарности:** Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, проект № 19-08-00599.

**Литература:**

[1] Matos C.R., Carneiro J.F., Silva P.P. // Journal of Energy Storage. 2019. V. 21. P. 241-258.
[2] Arkhangelskii I. V., Tarasov B. P., Kravchenko O. V., Kirakosyan G., Solovev M. V., Dobrovolskii Yu. A., Shihovzev A. V. // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2018. V. 132. P. 155-163.
[3] Kim H. J., Shin K.-J., Kim H.-J., Han M. K., Kim H., Shul Y.-G., Jung K. T. // International Journal of Hydrogen Energy. 2010. V. 35. P. 12239-12245.
[4] Brack P., Dann S.E., Upul Wijayantha K.G. // Energy Science and Engineering.2015. V. 3. P. 174-188.
[5] Netskina O.V., Komova O.V., Simagina V.I. // Catalysis for Sustainable Energy. 2018. V.5. P.41-48.
[6] Demirci U.B., Akdim O., Chamoun R., Miele P. // Science China Chemistry. V. 53. P. 1870-1879.
[7] Cabrera A.L., Garrido M. W.H., Volkmann U.G. // Catalysis Letters. 1994. V. 25. P.115-126.

## УД-III-24
## Нанодисперсный катализатор $Co/TiO_2$ для гидролиза $NaBH_4$

Минкина В.Г.[1], Шабуня С.И.[1], Санкир Н.Д.[2], Калинин В.И.[1], Алтаф С.Т.[2]
*1 – Институт тепло- и массообмена НАН Беларуси, Минск, Беларусь*
*2 – ТОВВ Университет экономики и технологии, Анкара, Турция*
*minkina@dnp.itmo.by*

Гидролиз борогидрида натрия ($NaBH_4$) интересен как многообещающий и быстрый способ получения водорода высокой чистоты для использования в топливных элементах [1]. По массовому содержанию водорода и безопасности хранения $NaBH_4$ наиболее перспективен для разработки генераторов водорода [2, 3].

Представляемые материалы являются результатом экспериментальных исследований кинетики каталитического гидролиза концентрированных растворов $NaBH_4$ с использованием нанодисперсного катализатора кобальта на носителе оксид титана $Co/TiO_2$, разработанного для генератора водорода.

Кинетические эксперименты проводились в реакторе из нержавеющей стали с максимальной герметичностью, так как водород, выделяющийся в результате гидролиза $NaBH_4$, обладает высокой текучестью. Изотермические кинетические эксперименты проводились в термостате, неизотермические – без термостата в теплоизолированном реакторе. В процессе гидролиза измерялись две функции - давление, пропорциональное количеству выделяющегося водорода, и температура раствора, с помощью которых рассчитывались экспериментальные значения степени разложения.

Методика приготовления катализатора следующая. Поливинилпирролидон (ПВП) растворяли в деионизированной воде и в полученный раствор добавляли тетрагидрат ацетата кобальта $Co(OAc)_2$, перемешивая до получения гомогенного раствора $Co(OAc)_2$-ПВП. Наночастицы кобальта (NPs-Co) готовили путем добавления деионизированного водного раствора $NaBH_4$ в качестве восстановителя в приготовленную смесь $Co(OAc)_2$-ПВП при интенсивном перемешивании. Полученный порошок NPs-Co, отделенный от раствора, тщательно промывали деионизированной водой, ацетоном и гексаном, сушили в вакууме при 60 $^oC$ и хранили в боксе. Оксид титана $TiO_2$ – микронный порошок с чистотой 99.99%, размером частиц 325 меш. Для нанесения NPs-Co на порошок $TiO_2$ приготавливали две суспензии NPs-Co и $TiO_2$ в гексане, которые обрабатывали ультразвуком и перемешивали. Полученный порошок $Co/TiO_2$ отделяли с помощью магнита и сушили в вакууме при 60 $^oC$. Удельная поверхность приготовленного катализатора $Co/TiO_2$ составляла 78.56 $м^2/г$, площадь микропор – 109.3 $м^2/г$.

Катализатором $Co/TiO_2$ демонстрирует высокую устойчивость к вымыванию активного компонента при многократном его использовании, о чем свидетельствует воспроизводимость полученных результатов по температурам и степени разложения $NaBH_4$ до 20 циклов, затем идет его деградация. Измерения спектра размеров частиц деградировавшего катализатора показали уменьшение доли малых размеров (<2 мкм), что привело к уменьшению удельной поверхности вдвое.

Для определения кинетических характеристик каталитического гидролиза концентрированных растворов $NaBH_4$ проведены эксперименты в интервале моляльных концентраций 1.06–6.4 моль/кг $NaBH_4$. Диапазон концентраций растворов $NaBH_4$ связан с разработкой малогабаритного генератора водорода. Концентрации ниже 1 моль/кг неинтересны, поскольку содержат мало водорода, а при 7 моль/кг $NaBH_4$ конечный продукт метаборат натрия имеет концентрацию близкую к пределу растворимости. Скорость

производства водорода при фиксированном количестве катализатора почти постоянна при разных начальных концентрациях $NaBH_4$, что указывает на то, что каталитический гидролиз имеет нулевой порядок. Для изучения влияния температуры на реакцию гидролиза проведена серия экспериментов в интервале температур 293–333 K. Значения констант скорости гидролиза измеряли по линейной части каждой кривой на рис. 1. Полученное значение энергии активации равно 65 кДж/моль. Рост скорости гидролиза $NaBH_4$с введением щелочи (см. рис. 2) можно объяснить увеличением вязкости раствора и, как следствие его разогрев.

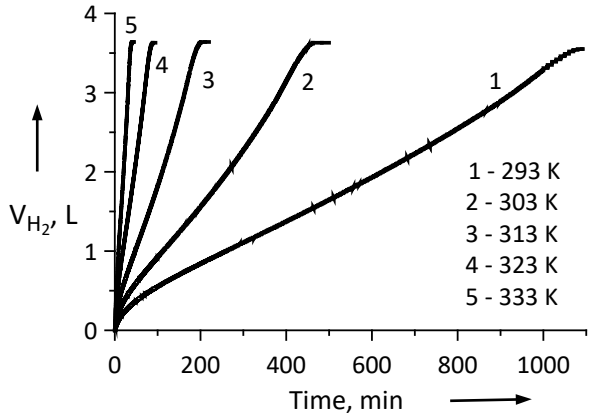



*Рис. 1. Влияние температуры на производство водорода: 4.23 моль/кг $NaBH_4$, 0.05 г $Co/TiO_2$*

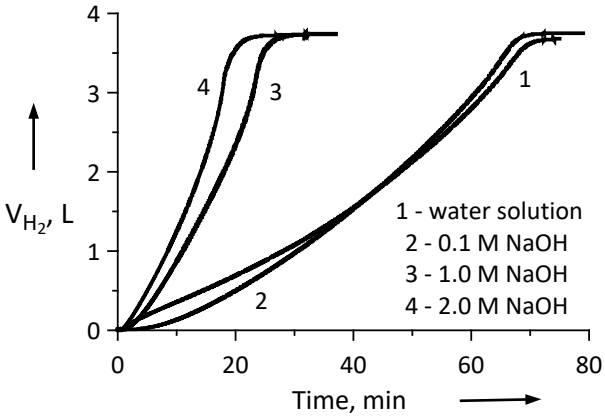



*Рис. 2. Влияние щелочи на производство водорода: 313 K, 4.23 моль/кг $NaBH_4$, 0.4 г $Co/TiO_2$*

Эксперименты в теплоизолированном реакторе приближены к способу использования катализатора в генераторе водорода. При низких концентрациях раствора его нагрев незначительно ускоряет гидролиз. При старте процесса в комнатных условиях значительный разогрев раствора и ускорение гидролиза наблюдается при $C^0_{NaBH_4} \geq$ 2.5 моль/кг (рис.3).

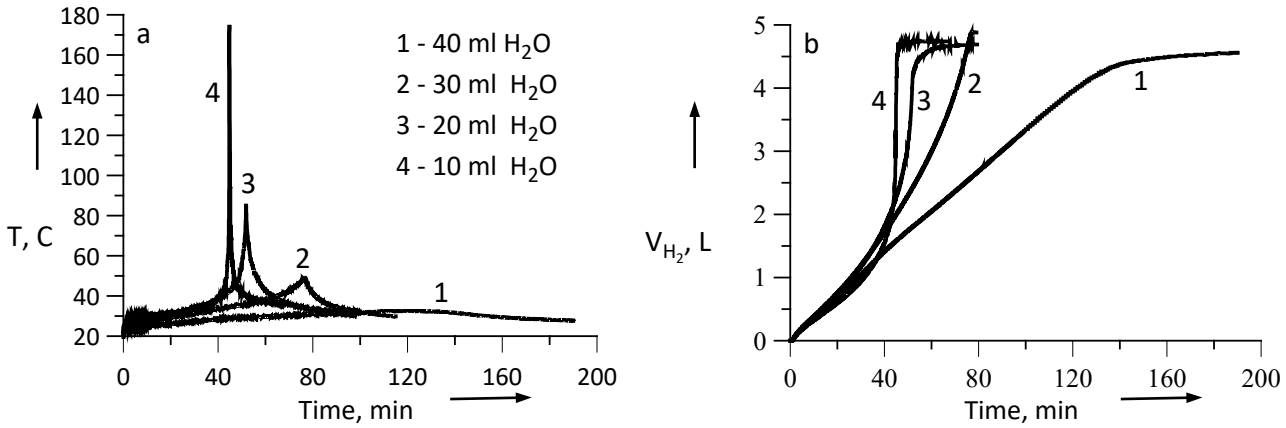



*Рис. 3. Профили температуры (a) и производства водорода (b) в теплоизолированном реакторе: 0.4 г $Co/TiO_2$; 2.1 г $NaBH_4$; 1 – $C^0_{NaBH_4}$ = 1.39 моль/кг, 2 – 1.85, 3 – 2.78, 4 – 5.56*

Таким образом, разогрев раствора с катализатором $Co/TiO_2$ позволяет проводить процесс при комнатной температуре. Полученные результаты можно использовать для выбора оптимальной комбинации количества катализатора и концентрации раствора для автономных генераторов водорода.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке БФФИ, проект № Т19ТЮБ–004 и Совета по научно-технологическим исследованиям Турции ТЮБИТАК, проект № 119M030.

**Литература:**

[1] Abdelhamid H.N. // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. Vol. 46. P. 726–765.
[2] Kwon S., Kang S., Kim T. // Energy Procedia. 2019. Vol. 158. P. 1930–1935.
[3] Wang Y., Shen Y., Qi K., et al. // Renew. Energy. 2016. Vol. 89. P. 285–294.

## УД-III-25
## Каталитические системы хранения химически связанного водорода

Богдан В.И.[1,2], Каленчук А.Н.[1,2], Кустов Л.М.[1,2]
*1 – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, Москва, Россия*
*2 – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», Химический факультет, Москва, Россия*
*vibogdan@gmail.com*

Рассмотрено современное состояние исследований и разработок в области систем аккумуляции, хранения, транспортировки и генерации водорода. Сформулированы основные требования к системам хранения водорода для мобильного и стационарного применения. Приводится анализ систем аккумуляции, хранения и выделения водорода, основанных на физических (ожижение и сжатие), физико-химических (гидриды металлов и адсорбционные материалы) и химических типах взаимодействия водорода со средой хранения.

Представлены результаты сравнительного термодинамического и кинетического исследования реакций дегидрирования полициклических нафтенов на промотированных Pt-нанесённых катализаторах. Рассмотрены физико-химические процессы формирования высокоселективных активных фаз катализаторов гидрирования-дегидрирования.

## УДп-VI-1
## Математическое моделирование промышленных каталитических процессов

Верниковская Н.В.
*Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*
*Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия*
*vernik@catalysis.ru*

Оптимальной стратегией разработки промышленных каталитических процессов и реакторов является подход, сочетающий в себе экспериментальные работы и математическое моделирование. Экспериментальные исследования дают информацию о закономерностях протекания отдельных составляющих процесса, позволяют получить корректные значения параметров модели и критерии для проверки корректности модели. Математическое моделирование обеспечивает перенос информации между отдельными составляющими процесса, её анализ и синтез.

Каталитические системы имеют сложное многоуровневое строение. Можно выделить шесть главных иерархических уровней, начиная с квантового уровня и заканчивая уровнем химического агрегата, и соответствующие им пространственные и временные масштабы, отличающиеся более чем на 10 порядков. Полноценный анализ химико-технологических систем возможен только с привлечением метода математического моделирования, методология которого была разработана в классических работах Г.К. Борескова и М.Г. Слинько в 1960-1970 годах в Институте катализа СО РАН [1]. Методология основана на иерархическом подходе, идея которого заключается в построении математических моделей процессов и их изучении *последовательно* на каждом уровне, начиная с атомно-молекулярного (микро- уровень) и заканчивая процессами на уровне химического агрегата (мега- уровень). Суммарные зависимости с нижнего уровня входят как составная часть в модель следующего уровня и не зависят от масштаба этого уровня.

В настоящее время все чаще возникает необходимость не *последовательного*, а *одновременного (совместного)* учета в модели процессов, протекающих на разных пространственно-временных уровнях. Использование таких моделей позволяет найти режимы, способные интенсифицировать промышленный каталитический процесс и получить выигрыш в технологических показателях процесса, создать качественно новый процесс, объяснить явления, которые невозможно объяснить, используя математические модели, построенные на основе иерархического подхода. Математическое описание в этом случае включает довольно много составляющих, что приводит к громоздким математическим моделям. Чрезвычайная сложность численной реализации разномасштабных математических моделей часто вызвана избыточной сложностью моделей на каждом из масштабных уровней. Однако можно избежать излишней сложности описания на каждом из масштабных уровней, не нарушая при этом цели исследования, выполнив тщательный анализ и оценку вклада каждого из процессов, присущих данному уровню и, используя эффективные, устойчивые к ошибкам алгоритмы и программы, провести теоретическое исследование промышленного каталитического процесса.

## УДп-VI-1

В работе представлены результаты математического моделирования процесса парциального окисления метана на блочных катализаторах по модели, учитывающей одновременно процессы на двух пространственно-временных масштабных уровнях. Учитывается стадийный механизм реакции на поверхности катализатора и процессы тепло- и массопереноса в блоке. Отличие характерных времен протекающих процессов составляет более 15-16 порядков. Были определены, в частности, оптимальные параметры процесса и теплофизические характеристики блочных катализаторов, позволяющие минимизировать время зажигания реакции.

Представлены результаты моделирования ряда промышленных каталитических процессов в трубчатых реакторах с неподвижным зернистым слоем катализатора произвольной сложной формы по модели, учитывающей одновременно процессы, протекающие на уровне зерна катализатора с учетом многокомпонентной диффузии и стефановского потока и на уровне слоя катализатора с учетом, в частности, универсальных зависимостей для определения коэффициентов радиального тепло- и массопереноса, коэффициента теплоотдачи от стенки реактора и гидравлического сопротивления зернистых слоев катализатора, состоящих из частиц произвольной сложной формы. Для этих процессов были определены оптимальные размеры и формы катализатора и/или технологическая схема процесса и/или конструкция реактора и/или параметры ведения процесса, при которых можно получить максимальный выход продукта и снизить загрузку катализатора.

В работе представлены результаты моделирования процесса дегидрирования пропан-изобутановой смеси в промышленном реакторе с кипящим слоем по модели, учитывающей процессы, протекающие на уровне слоя катализатора и на уровне контактного аппарата, в котором предусмотрен отвод катализатора из реактора в регенератор и подача нагретого после регенерации катализатора в верхнюю часть реактора. Были оценены преимуществ добавления пропан-изобутановой фракции на вход промышленного реактора дегидрирования изобутана и определено влияние доли пропана на входе в реактор и средней температуры в слое на селективность по пропилену и изобутилену и выход кокса.

Также приведено моделирование процессов фильтрования гетерогенных систем с твердой дисперсной фазой одновременно в масштабе фильтра (отложение осадка на поверхности фильтровального материала) и в масштабе отдельных пор фильтровального материала (закупоривание пор) с учетом распределения частиц по размерам. Определены оптимальные технологические параметры процесса и характеристик материала фильтра для эффективной очистки смесей от твердых частиц.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект № АААА-А21-121011390010-7).

**Литература:**

[1] Слинько М. Г. Моделирование химических реакторов. Новосибирск: Наука, 1968, 95 с.

# УД-IV-2
# Синтез водорода путем разложения сероводорода на каталитических мембранных реакторах

Хайрулин С.Р.[1], Сальников А.В.[1], Керженцев М.А.[1], Исмагилов З.Р.[1,2]
*1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*
*2 – Институт углехимии и химического материаловедения ФИЦ УУХ СО РАН, Кемерово, Россия*
*sergk@catalysis.ru*

Сероводород ($H_2S$) образуется в качестве побочного продукта различных химических процессов, таких как добыча нефти и нефтехимические процессы, гидрообессеривание углеводородов, переработка тяжелых нефтей, битума и угля. Сероводород обычно утилизируют с помощью процесса Клауса или прямого окисления до элементарной серы. Несмотря на то, что сера, полученная в результате данных процессов, является товарным продуктом, эти процессы не позволяют полностью использовать потенциал $H_2S$, поскольку содержащийся в нем водород связывается в виде паров воды. В качестве альтернативы окислительным процессам, рассматривается процесс разложения $H_2S$, в результате которого можно дополнительно к сере получить высоколиквидную продукцию – водород:

$$H_2S \rightarrow H_2 + 0.5S_2$$

Известно большое количество способов разложения $H_2S$. Наиболее интересным представляется высокотемпературное термическое разложение. Этот процесс имеет важное практическое значение для производства не только элементарной серы, но и водорода в промышленных масштабах. Эффективность разложения $H_2S$ существенно возрастает в присутствии гетерогенных катализаторов. В качестве твердых катализаторов гетерогенного высокотемпературного разложения $H_2S$ были изучены большое число различных оксидов ($Fe_2O_3$, $MnO_2$, $SiO_2$, ZnO, CaO и др.). Показано, что в качестве катализатора разложения $H_2S$ целесообразно использовать $Fe_2O_3$ из-за его способности легко образовывать сульфиды, которые активны в реакции. Поскольку реакция ограничена равновесием, одновременное отделение $H_2$ от остальных реагентов улучшит производительность процесса за счет смещения равновесия в пользу образования продуктов реакции. Для этой цели можно использовать, например, каталитический мембранный реактор (КМР) [1, 2].

В настоящей работе описаны результаты разработки и испытаний композитных мембран для разложения $H_2S$ из оксида алюминия с нанесенным на него катализатором на основе оксида железа. Схематическое представление КМР показано на рис. 1, а методика приготовления представлена в [3]. Был исследованный ряд КМР различной конструкции для высокотемпературного разложения $H_2S$. Температурные зависимости степени превращения $H_2S$ на КМР без промежуточного слоя (1, 2, 3) и с промежуточным слоем (4) прокаленные при различной температуре представлены на рис. 2. Для всех исследуемых КМР наибольшая эффективность в реакции разложения $H_2S$ достигается при 900°C. Сравнение данных, полученных для образцов КМР без дополнительного промежуточного слоя прокаленных при 550 (КМР-1) и 900°C (КМР-3) не оказывают существенного влияния на степень превращения

$H_2S$, а максимальное превращение $H_2S$ составляло порядка 40-45%. Коэффициент разделения $H_2/H_2S$ ($\alpha$) для КМР-1 и КМР-3 при 900°С составил 1.60 и 1.20, соответственно. Наибольшая степень превращения $H_2S$ на КМР не содержащих промежуточный слой наблюдается для образца прокаленном при 700°С (КМР-2) и составляет 70%, при этом $\alpha$ составлял ~4.05. Введение дополнительного промежуточного слоя для КМР прокаленным при 900°С (КМР-4) приводит к увеличению степени превращения $H_2S$,которая составляет порядка 90% и $\alpha$ ~1.65.

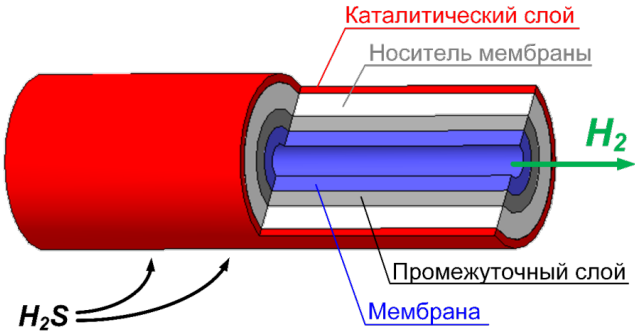



*Рисунок 1 – Схематическое представление КМР для процесса разложения $H_2S$.*

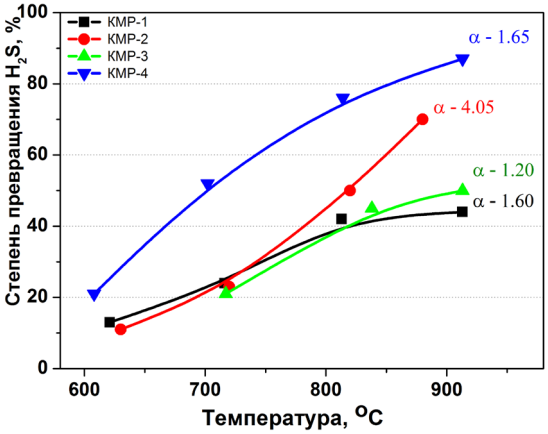



*Рисунок 2 – Температурные зависимости степени превращения $H_2S$ на КМР*

Исследование различных типов КМР показало, что пористая структура и толщина мембранного слоя существенно влияет на проницаемость, коэффициент разделения $H_2/H_2S$ и степень превращения $H_2S$. Наибольшие результаты наблюдаются при 900°С в каталитическом мембранном реакторе оптимального состава и способа приготовления.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект проект АААА-А21-121011390009-1).

**Литература:**

[1] A.P.Reverberi, J.J.Klemeš, P.S.Varbanov, B.Fabiano // J. Clean Prod. 136 (2016) 72–80.
[2] A.G.De Crisci., A.Moniri, Yu.Xu // Int. J. Hydrogen. Energy. 44 (2019) 1299-1327.
[3] С.Р.Хайрулин, В.В.Кузнецов, О.Ю.Подъячева, З.Р. Исмагилов // Альтернативная энергетика и экология. 22-24 (2017) 1-12.

# УД-IV-3
# Катализаторы в процессах разделения изотопов водорода

Розенкевич М.Б.
*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*
*rozenkev@mail.ru*

Тяжелые изотопы водорода – стабильный дейтерий (D) и радиоактивный тритий (T)– находят широкое применение в различных отраслях техники, науки, медицины. При этом их содержание в природных источниках мало: концентрация дейтерия колеблется в пределах от 89 (Standard Light Antarctic Precipitation, SLAP) до 156 (Vienna Standard Mean Ocean Water, VSMOW) ppm, а концентрация радиоактивного трития примерно еще в $10^{14}$ меньше. Техногенное происхождение трития, связанное с эксплуатацией ядерных объектов различного назначения, например, тяжеловодных энергетических реакторов, приводит к появлению водных потоков, содержание трития в которых вырастает до 1-5 ppm (0,37-1,85 ТБк/кг). Учитывая радиотоксичность трития, такие потоки необходимо чистить. При этом в России разрешенный уровень содержания трития в питьевой воде составляет 7,6 кБк/кг, а в европейских странах – 100 Бк/кг, и эти цифры определяют требования к глубине очистки. С другой стороны, целевое использование этих изотопов в ядерных и термоядерных установках, как правило, подразумевает их продуктовую концентрацию, близкую к 100 ат.%.

Близость химических и большинства физических свойств изотопологов веществ приводит к тому, что разделение изотопов водорода с целью концентрирования или извлечения дейтерия и трития проводится с использованием многоступенчатых противоточных процессов. В настоящее время для этого используют два основных метода – фазовый изотопный обмен (ФИО, ректификация), в котором рабочими веществами являются вода, аммиак, водород, и химический изотопный обмен (ХИО) в системах сероводород-вода, аммиак (амины)-водород, вода-водород, гидрид палладия-водород. Исторически первыми процессами, использовавшимися для крупномасштабного производства тяжелой воды ($D_2O$), были ректификация воды и ХИО в системе сероводород-вода, причем последняя система во многих странах мира используется до настоящего времени. Однако многообразие современных задач разделения изотопов водорода совместно с рядом термодинамических и технологических преимуществ процессов, использующих в качестве рабочего вещества молекулярный водорода, привело ко все более широкому их практическому использованию. При этом все эти рабочие системы являются каталитическими.

В настоящем докладе проводится анализ современного состояния работ в области разработки эффективных катализаторов активации молекулярного водорода. Особое внимание уделено катализаторам, использующимся в технологии ректификации водорода и его изотопном обмене с водой. Эти две системы в настоящее время находят все более широкое применение для разделения тритий содержащих изотопных смесей водорода, возникающих при эксплуатации ядерных и термоядерных установок, причем в ряде случаев они объединены в единый технологический процесс.

Низкая концентрация дейтерия и трития в сырьевых потоках приводит к тому, что в процессе многоступенчатого их концентрирования методом ректификации можно в качестве

конечных продуктов получить близкие к 100 мол.% HD или HT, т.е. концентрация дейтерия или трития не может превышать 50 ат.%. Для того, чтобы продолжить процесс разделения, необходимо провести так называемую реакцию гомомолекулярного изотопного обмена (ГМИО):

$$2HX \leftrightarrows H_2 + X_2, \quad (1)$$

в которой X – атом дейтерия или трития. Константа равновесия этой реакции при температуре 300К составляет 0,306 для дейтерия и 0,388 для трития и увеличивается при понижении температуры. Это означает, что понижение температуры приводит к увеличению выхода моноизотопных молекул. Однако, с другой стороны, поскольку реакция является каталитической, понижение температуры ведут к уменьшению активности катализатора. Учитывая, что процесс ректификации водорода проводится при температурах 20-23К, катализаторы, способные эффективно работать при такой температуре пока не существуют. Поэтому для продолжения процесса концентрирования тяжелого изотопа поток водорода необходимо отеплять и после проведения реакции ГМИО снова сжижать. В этой связи в докладе особое внимание уделяется работам, направленным на поиск катализаторов этого процесса, способных эффективно работать при низких температурах вплоть до температуры жидкого азота (77К).

Для проведения изотопного обмена водорода с водой существует очень широкий круг как гомогенных, так и гетерогенных катализаторов. Гомогенные катализаторы, в качестве которых использовались щелочи и многочисленные комплексные соединения переходных металлов, практического применения не нашли, поскольку в многоступенчатом процессе изотопного обмена возникает проблема их выделения из потока воды на выходе из разделительной установки и повторный ввод в воду на ее входе. Гетерогенные катализаторы, которые применяются в процессе ХИО между водой и водородом, должны обладать свойством гидрофобности своей поверхности. С их использованием процесс обмена в этой системе проходит в две стадии:

$$HX_{газ} + H_2O_{пар} \leftrightarrows H_{2,\,газ} + HXO_{пар} \quad (2)$$

$$HXO_{пар} + H_2O_{жидк} \leftrightarrows H_2O_{пар} + HXO_{жидк.} \quad (3)$$

первая из которых протекает на поверхности гетерогенного катализатора (КИО), а вторая катализатора не требует и протекает на развитой гидрофильной поверхности (процесс ФИО). Если поверхность используемого катализатора будет покрываться пленкой воды, то из-за низкой растворимости молекулярного водорода в воде его доступ к активным центрам катализатора затруднен и активность такого катализатора будет очень низкой. Гидрофобность поверхности катализатора препятствует образованию пленки и лимитирующими активность катализатора становятся процессы сорбции-десорбции реагирующих молекул на поверхности и диффузионные процессы их подвода к ней. В докладе рассматриваются типы использующихся в настоящее время катализаторов и анализируются из достоинства и недостатки.

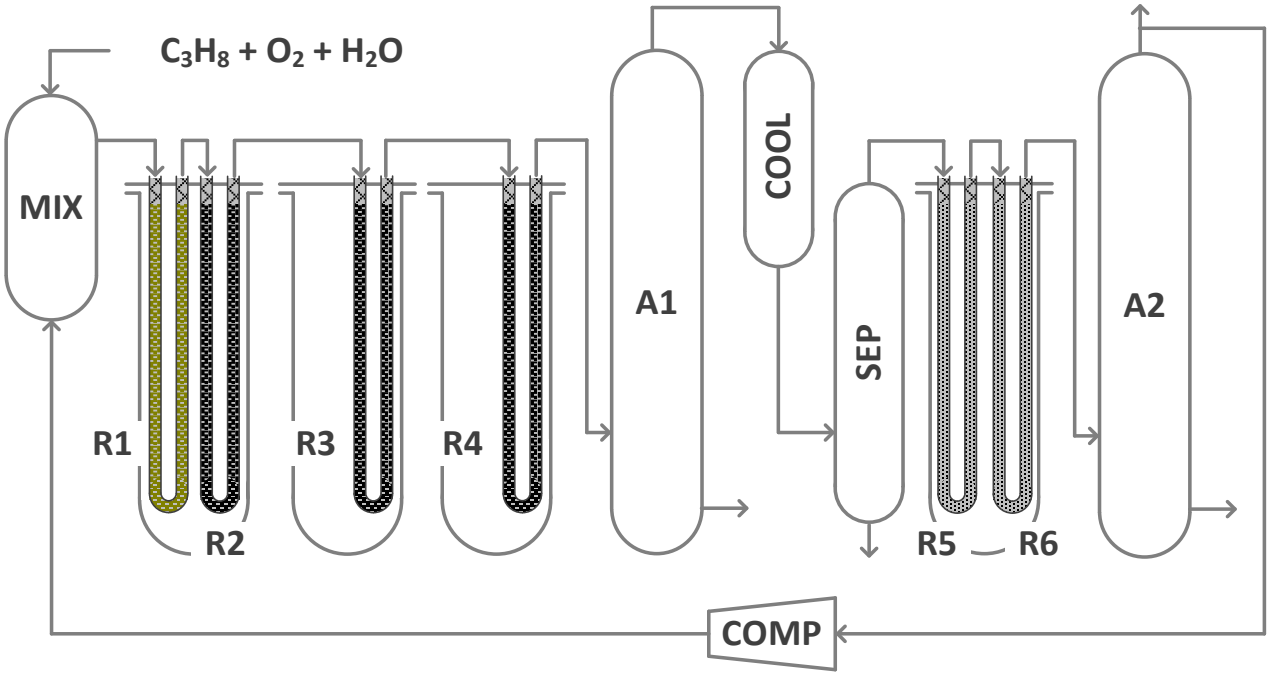
Заключительная часть доклада посвящена рассмотрению технологических схем реализованных в разных странах мира процессов ректификации водорода и ХИО в системе вода-водород для решения разнообразных задач разделения изотопов водорода, в том числе и для защиты населения и окружающей среды от сбросов радиоактивного трития.

## УД-IV-4
## Пилотирование процесса селективного окисления пропана в акриловую кислоту с использованием VMoTeNb катализатора

Бабина А.А.[1], Тюняев А.А.[1], Золотарский И.А.[2], Воропаев И.Н.[1], Соболев В.И.[2]
*1 – ООО «НИОСТ», Томск, Россия*
*2 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*
*tyunyaevaa@niost.sibur.ru*

В рамках реализации проекта разработки технологии производства акриловой кислоты (АК) окислением пропана в ООО «НИОСТ» проведено пилотирование процесса с использованием формованного VMoTeNb/10%$SiO_2$ катализатора, разработанного в ИК СО РАН. Пилотирование проведено в режиме рециркуляции непрореагировавшего пропана. Целью пилотирования является проверка работоспособности катализатора в условиях протекания процесса в реакторе, приближенного по своим размерам к промышленному, определение расходных норм по сырью и выявление технических сложностей в оформлении процесса.

Для отработки технологии селективного окисления пропана в АК в ООО «НИОСТ» построена пилотная установка окисления пропана в АК (ПУ ОПАК), схема которой представлена на рисунке 1.




MIX – смеситель-испаритель, R1-R6 – U-образные трубчатые реакторы, A1-A2 – абсорбционные колонны, COOL – водяной холодильник, SEP – сепаратор, COMP – циркуляционный насос

*Рис. 1. Поточная схема ПУ ОПАК*

Установка оборудована смесителем-испарителем, четырьмя последовательно соединёнными реакторными аппаратами с теплоносителем Термолан А, холодильником, сепаратором, двумя насадочно-тарельчатыми абсорбционными колоннами и циркуляционным насосом. В рубашке каждого реакторного аппарата помещается один-два U-образных стальных трубчатых реактора длиной до 4 метров каждый с внутренним

диаметром 20-26 мм. Выбранные размеры трубок реакторов близки к размерам трубок промышленных трубчатых реакторов.

Для конверсии пропилена, содержащегося в рецикловом газе, реактор R1 загружен промышленным катализатором селективного окисления пропилена в акролеин, следующие за ним реакторы R2-R4 содержат формованный VMoTeNb/10%$SiO_2$ катализатор окисления пропана общей массой до 1 кг, разбавленный инертной насадкой. Последние реакторы R5-R6 загружены катализатором окисления CO. Каждый реактор снабжён набором термопар, установленных непосредственно в слое катализатора на разном уровне.

Абсорбция АК осуществляется водным раствором гидрохинона в абсорбционной колонне А1, абсорбция $CO_2$ осуществляется водным раствором гидроксида натрия в абсорбционной колонне А2.

Контроль состава газовой смеси в различных частях ПУ ОПАК осуществляется in-line с помощью газовых хроматографов и газоанализаторов.

При подаче на вход первого реактора смеси состава C($C_3H_8$) = 39,7 % об., C($O_2$) = 16,0 % об., C($H_2O$) = 44,4 % об., с избыточным давлением не более 1 атм и дополнительным вводом кислорода на входе в реакторы R3 и R4 с поддержанием температуры горячей точки на уровне 330-345 °C, конверсия пропана составляет 22 %, селективность образования АК достигает 60,5 %.

На основании результатов пилотирования процесса селективного окисления пропана в АК для ОАО «СИБУР-Нефтехим» определены расходные нормы по сырью и предложена технологическая схема процесса получения АК из пропана.

# УД-IV-5
# Процесс каталитического синтеза третбутиловых эфиров с применением цеолитных катализаторов

Коледина К.Ф., Мугалимова Р.С.
*Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа, Россия*
*mugalimova.r@mail.ru*

В современном мире остро стоит проблема загрязнения окружающей среды автомобильным транспортом. Для снижения выбросов необходимо улучшить качество бензина. Одним из способов повышения октанового числа бензинов является введение в их состав кислородсодержащих соединений (оксигенатов), среди которых наиболее распространены спирты и диалкиловые эфиры: метил-трет-бутиловый (МТБЭ), этил-трет-бутиловый (ЭТБЭ), метил-трет-амиловый (МТАЭ) и др. Введение оксигенатов приводит к улучшению экологических свойств, позволяя снизить концентрацию токсичных веществ в отработанных газах.

В последние годы наблюдается повышенный интерес к использованию в промышленных условиях кислотных катализаторов, минеральной (неорганической) природы, которые являются термостойкими и обладают высокой селективностью, а также являются более экологичными, поскольку при их использовании не образуются кислотные стоки. Особое место среди них принадлежит синтетическим кристаллическим алюмосиликатам - цеолитам, обладающим рядом ценных специфических свойств. Более того, возможности плавного регулирования кислотно-основных свойств, а, следовательно, активности и селективности, дают предположить, что наиболее перспективными являются цеолитные катализаторы.

Исследуются процессы синтеза метил-трет-бутилового, этил-трет-бутилового и пропил-трет-буливого эфиров.

Для *метил-трет-бутилового эфира* рассматриваются два различных процесса синтеза: под действием смешанного катализатора (CuBr2/HY), а также под действием только цеолитного катализатора (HY) [1]. Синтез *этил-трет-бутилового* и *пропил-трет-бутилового эфиров* рассматривается под действием смешанного катализатора (HY, CuBr2/HY). Для всех процессов имеются экспериментальные данные при различных температурах, соотношениях веществ, а также времени протекания реакций. По имеющимся данным проводится анализ по определению наиболее выгодных условий для выхода максимального количества целевого продукта, также исследуется диффузия в реагентов в цеолитах.

Сам цеолит HY является высокодисперсным гранулированным, высокой степени кристалличности с развитой системой транспортных пор и иерархической пористой структурой, не содержащий связующих веществ. Цеолит HY обладает высокой термической и гидротермальной стабильностью и имеет трехмерную систему полостей, сообщающихся между собой, а также имеет открытую широкопористую структуру, благодаря чему полости этого цеолита доступны для большинства реагирующих молекул [2].

## УД-IV-5

Особенности диффузии реагентов в цеолитах, используемых в качестве катализаторов, обусловливаются их кристаллической структурой. Внутренняя диффузия в кристаллах цеолита описывается с помощью классического подхода.

Общей теории, позволяющей дать численную оценку коэффициенту диффузии в цеолитах или с единой позиции проводить интерпретацию экспериментальных данных, в настоящее время не существует. Для определения диффузионных потоков в цеолитах используется уравнение, соответствующее закону Фика:

$$J_i = -D_z \frac{dC_i}{dX},$$

где $J_i$ - диффузионный поток *i*-го компонента (через единицу поверхности), перпендикулярный к *X* сечению гранулы; $D_z$ - эффективный коэффициент диффузии; $C_i$ – конвективный поток.

**Литература:**

[1] А. Р. Байгузина, Л. И. Галлямова, Р. И. Хуснутдинов, СИНТЕЗ АЛКИЛ-ТРЕТ-БУТИЛОВЫХ ЭФИРОВ В ПРИСУТСТВИИ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ.

[2] Шавалеева Н. Н., СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ГРАНУЛИРОВАННЫХ УЛЬТРАСТАБИЛЬНЫХ ЦЕОЛИТОВ Y, НЕ СОДЕРЖАЩИХ СВЯЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ.

## УД-IV-6
## Реальный фазовый состав промышленных оксидов алюминия и воспроизводимость катализаторов на их основе

Борецкая А.В.[1], Егорова С.Р.[1], Храпов Д.В.[2], Кубарев А.П.[2], Ведерников О.С.[3], Клейменов А.В.[3], Резниченко И.Д.[3], Андреева А.В.[3], Ламберов А.А.[1]
*1 – Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова КФУ, Казань, Россия*
*2 – АО «Газпромнефть-ОНПЗ», Омск, Россия*
*3 – ПАО «Газпром нефть», Санкт-Петербург, Россия*
*ger-avg91@mail.ru*

Оксиды алюминия широко используются в качестве адсорбентов, катализаторов и носителей катализаторов нефтепереработки и нефтехимии. Известно, что текстурные и кислотные характеристики оксидов алюминия определяются фазовым составом предшественника. В основе промышленных технологий получения гидроксидов алюминия (ГА) можно выделить два основных способа: гидролиз соединений алюминия (переосаждение тригидроксида алюминия и алкоголятная технология) и термодиспергирование глинозема (ЦТА и ТХА). Согласно результатам наших исследований, в промышленных образцах гидроксида алюминия сопутствующей фазой является аморфный гидроксид алюминия, который является источником тонкопористой составляющей, увеличивающей удельную поверхность. При этом, аморфный гидроксид алюминия локализован в каркасе пористой системы кристаллической фазы и при прокаливании, вследствие превращения в оксид, обеспечивает большую усадку гранул. Проблема и заключается в сложности обнаружения аморфной фазы, особенно в низкотемпературных формах, в то время как, аморфная и кристаллическая фазы – это два абсолютно разных по физико-химическим характеристикам продукта. В связи с чем, актуальным является качественное и количественное определение аморфной фазы и её вклада в основные характеристики продукта и разработка способов регулирования фазовой неоднородности с целью улучшения воспроизводимости качества готового продукта.

В ходе наших исследований отработанного промышленного катализатора, было замечено инкапсулирование активного компонента в тонких порах носителя, содержащего аморфную фазу. Повышенная кислотность аморфного оксида алюминия определяет высокую крекирующую активность катализаторов. Наличие аморфной фазы ухудшает каталитическую активность алюмооксидного катализатора дегидратации ароматических спиртов, вследствие фазового превращения в условиях проведения реакции (250-320 °C). Нами показано, что аморфный оксид алюминия приводит к формированию нанесенных частиц активного компонента в широком размерном диапазоне с различным зарядовым состоянием. Следствием такого влияния является ухудшение каталитических свойств алюмопалладиевого катализатора селективного гидрирования ненасыщенных углеводородов.

Одним из способов регулирования фазовой неоднородности оксидов алюминия является их гидротермальная обработка. В таком случае, уже в течение короткого времени обработки происходит кристаллизация всего аморфного оксида алюминия в мелкокристаллический

бемит и только некоторой доли γ-$Al_2O_3$ в более крупный бемит. Наличие двух бемитов с различными температурами фазового превращения в γ-$Al_2O_3$ было установлено нами на ДСК-кривой, что позволило использовать данные манипуляции в качестве способа определения аморфного оксида алюминия в составе кристаллического [1]. Модифицирование фазовонеоднородного оксида алюминия в гидротермальных условиях способствовало получению монофазного γ-$Al_2O_3$, на поверхности которого были сформированы частицы палладия размером от 2 до 7 нм, преимущественно в восстановленной форме. В то время, как на поверхности катализатора, носитель которого содержал 40 % аморфной фазы, размер частиц варьировался от 1 до 50 нм.

Таким образом, фазовая неоднородность гидроксидов и оксидов алюминия может скрывать в себе причины низкой воспроизводимости готового продукта и требует особого внимания. На сегодняшний день, наиболее оптимальным способом регулирования фазовой неоднородности является гидротермальная обработка. Однако, остается необходимость разработки технологии, позволяющей получить более фазовооднородные гидроксиды алюминия.

**Литература:**

[1] A. Boretskaya, I. Il'yasov, A. Lamberov, A. Popov, *Applied Surface Science* 2019, **496**, 143635.

# УД-IV-7
# Современные катализаторы гидроочистки дизельных фракций компании «Газпром нефть»

Овчинников К.А., Пимерзин Ал.А., Андреева А.В., Резниченко И.Д.,
Клейменов А.В., Никулин М.В.
*ООО «Газпромнефть – Промышленные инновации», Санкт-Петербург, Россия*
*Ovchinnikov.KA@gazprom-neft.ru*

В ближайшей перспективе гидрогенизационные процессы нефтепереработки (гидрокрекинг и гидроочистка) будут оставаться самыми крупнотоннажными, а их роль будет только возрастать в связи ужесточением экологических норм на содержание примесей (серы и азота, в перспективе) в моторных топливах, а также с постоянным ростом глубины переработки нефти и вовлечением нетрадиционных углеводородных ресурсов в переработку. Указанные технологии являются каталитическими, и в их основе лежат катализаторы на основе сульфидов металлов переменной валентности.

Важно отметить, что на российских НПЗ доля отечественных катализаторов для вторичных процессов гидропереработки нефтяного сырья пока не превышает 10–20 %, что вызвано отсутствием как необходимого объема производственных мощностей, так и современных отечественных катализаторов нового поколения, способных составить конкуренцию зарубежным аналогам.

Компания «Газпром нефть» выделяет направление разработки собственных катализаторов гидропроцессов как приоритетное. Совместно с ведущими отечественными научными группами осуществляются разработки технологий производства катализаторов гидроочистки дизельных фракций с вовлечением газойлей вторичного происхождения, не уступающих зарубежным аналогам. Опытно-промышленные партии собственных катализаторов гидроочистки дизельных топлива успешно прошли испытания на нефтеперерабатывающем заводе компании в г. Омск. По результатам промышленного пробега можно с уверенностью говорить об успешном создании собственных катализаторов гидроочистки, обеспечивающих производство моторных топлив 5 класса [1].

Разработанные технологии будут реализованы на собственном катализаторном производстве в г. Омск. Современное высокотехнологичное производство катализаторов мощностью 21 тыс. тонн катализаторов в год создается на базе Омского НПЗ и получило статус национального проекта. Запуск катализаторной фабрики позволит занять компании уверенное положение на отечественном рынке катализаторов нефтепереработки.

**Литература:**

[1] Пресс-центр компании «Газпром нефть» *[сайт]* https://www.gazprom-neft.ru/press-center/news/gazprom_neft_ispolzuet_sobstvennyy_katalizator_gidroochistki_dizelnogo_topliva/

# УД-IV-8
# Окислительное каталитическое обессеривание ДБТ на углеродных нанотрубках

Сальников А.В.[1], Яшник С.А.[1], Исмагилов З.Р.[1,2]
*1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*
*2 – Институт углехимии и химического материаловедения ФИЦ УУХ СО РАН, Кемерово, Россия*
*salnikov@catalysis.ru*

В настоящее время разработка новых технологий получения топлив с содержанием серы не более 50 и 10 ppm представляет большой интерес. Для получения низкосернистого топлива необходимо удалять сернистые соединения, такие как: дибензотиофен (ДБТ) и его алкилзамещенные производные. Окислительное каталитическое обессеривание является перспективным процессом, обеспечивающим удаление термостабильных сернистых углеводородов из топлива. Главными преимуществами рассматриваемой технологии являются мягкие условия удаления сернистых соединений, стабильных к гидрогенолизу, и использование недорогого окислителя – молекулярного кислорода. Однако для промышленного использования необходимо решение некоторых задач, в первую очередь, поиск эффективных катализаторов и оптимальных условий процесса, обеспечивающих селективное окисление сернистых соединений и высокий выход дизельной фракции с требуемыми характеристиками [1-3]. Одним из перспективных катализаторов для данного процесса могут быть углеродные наноматериалы (УНМ), в частности углеродные нановолокна и нанотрубки, обладающие развитой удельной поверхностью и специфическими функциональными группами на поверхности.

Целью нашей работы являлся поиск оптимальных условий процесса окислительного каталитического обессеривания дизельных фракций на примере ДБТ растворенного в гексадекане в количестве ~0.1 % мас на углеродных наноматериалах. Каталитическая активность измерялась в термостатируемом емкостном реакторе периодического действия при концентрации углеродного материала в топливе 1,25 г/л; объем топлива – 20 мл; скорость подачи кислорода – 15 л/ч.

На рисунке 1 проилюстрировано влияние времени (**а**) и температуры (**б**) процесса окислительной каталитической очистки от ДБТ на примере углеродных нанотрубых, выращенных на катализаторе роста *CoMo* [4]. Увеличение времени окислительной каталитической очистки с 3 до 6 часов приводит к увеличению конверсии серы на 10%. Дальнейшее увеличение времени окисления до 12 часов не приводит к изменению извлечения серы из топлива. Изменение температуры с 90÷130 до 150÷170, при одинаковом времени реакции (6 ч.), приводит к увеличению конверсии серы в углеводородном топливе в два раза. Максимальная конверсия серы составляет 95 и 85%, которая достигается при температуре 150 и 170°C, соответственно.

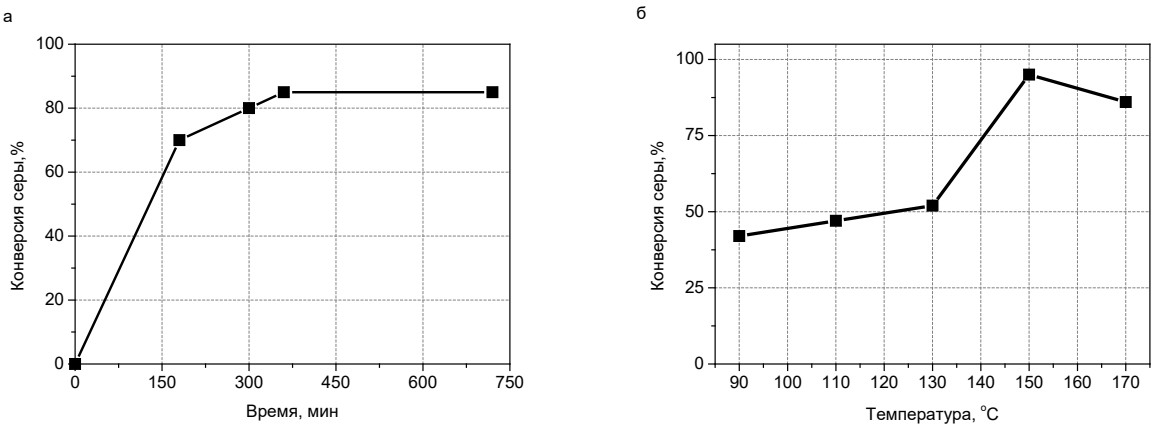



*Рисунок 1. а – Влияние времени окислительной каталитической очистки на конверсию ДБТ при температуре 170°С. б – Влияние температуры окислительной каталитической очистки на конверсию сернистых соединений в течении 6 часов.*

При увеличении температуры окислительной очистки наблюдалось изменение окраски углеводородного топлива. Интенсивность окраски увеличивалась с температурой и была максимальной при температуре 170°С. Хромато-масс-спектрометрический анализ исходного модельного топлива показывает, что помимо гексадекана и ДБТ, оно содержало незначительное количество примесей, преимущественно насыщенных алканов С15-С18. В продуктах ОДС присутствует сульфоксид и сульфон, образующиеся из ДБТ, кислородсодержащие углеводороды С8-С16, преимущественно кетоны, спирты и органические кислоты, образующиеся в результате окисления гексадекана.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что наиболее оптимальными параметрами процесса окислительной каталитической очистки от сернистых соединений на УНТ является время окисления порядка 6 ч, а оптимальный температурный диапазон составляет 145-155°С.

**Благодарности:** Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-13-00129).

**Литература:**

[1] A. Stanislaus, A. Marafi, Mohan S. Rana // Catalysis Today (2010).
[2] Gao, L.; Tang, Y.; Xue, Q.; Liu, Y.; Lu, Y // Energy & Fuels. (2009).
[3] Z. Ismagilov, S. Yashnik, M. Kerzhentsev, V. Parmon, A.Bourane, F.M. Al-Shahrani, A.A. Hajji, and O.R. Koseoglu. // Catalysis Reviews: Science and Engineering (2011).
[4] Ismagilov, Z.R., Shalagina A.E., Podyacheva O.Yu., Ushakov V.A., Kriventsov V.V., Kochubey D.I., Startsev A.N. // Альтернативная энергетика и экология (2007).

# УД-IV-9
# Разработка каталитической системы глубокой деароматизации смесевого среднедистиллятного сырья

Юсовский А.В.[1,2], Шмелькова О.И.[1], Алексеенко Л.Н.[1], Болдушевский Р.Э.[1], Можаев А.В.[1], Гусева А.И.[1], Никульшин П.А.[1,2], Велиева Н.Т.[2], Чернышева Е.А.[2]

*1 – АО «ВНИИ НП», Москва, Россия*

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

*iusovskiiav@vniinp.ru*

Увеличение потребности в экологичном топливе в условиях возрастания доли тяжелых нефтей с высоким содержанием серы в общей структуре добываемого и перерабатываемого нефтяного сырья, стремление к увеличению глубины переработки нефти ведут к увеличению мощностей деструктивных процессов и, соответственно, к увеличению доли газойлей вторичных процессов в сырьевом пуле производства топлив, традиционная гидроочистка которых в чистом виде осложнена или крайне высоким содержанием ароматических углеводородов в случае легкого газойля каталитического крекинга, или высоким содержанием непредельных углеводородов в случае легкого газойля замедленного коксования [1]. Доля таких газойлей в сырье процессов гидрогенизационной переработки средних дистиллятов составляет, как правило не более 35%.

Применение для гидрирования и деароматизации катализаторов на основе переходных металлов требует высоких давлений и температур: одновременное глубокое удаление сернистых и ароматических соединений из нефтяных фракций осложняется термодинамическими ограничениями. Для решения этой задачи применяют одно- и чаще двухстадийные процессы, на первой стадии которых происходит значительное обессеривание и частичное гидрирование сырья в присутствии сероустойчивых сульфидных катализаторов, а на второй стадии достигается глубокая гидродеароматизация и глубокое обессеривание в присутствии катализаторов на основе благородных металлов [2-6].

Эксплуатируемые на Российских НПЗ блоки деароматизации работают по технологиям зарубежных лицензиаров на импортных катализаторах. Отечественные технологии и катализаторы процесса гидродеароматизации средних дистиллятов, за исключением НВС-А, применяемого для производства специальных топлив при высоких давлениях, на рынке не представлены [7].

В работе были разработаны и исследованы образцы катализаторов деароматизации с использованием 3-х различных подходов, а именно образцы нанесенных NiMo, CoMo и NiMoW катализаторов, синтезированные по методу однократной пропитки носителя водным раствором прекурсоров активной фазы, применяемому для изготовления катализаторов гидрогенизационных процессов последнего поколения, и массивные NiMo и NiMoW катализаторы, приготовленные методами соосаждением и соэкструзии.

Синтезированные образцы были исследованы методом ПЭМ, которая позволила оценить морфологию активной фазы катализаторов. Методом РФЭС была определена высокая степень

сульфидирования и значительное относительное содержание смешанной сульфидной фазы, являющейся основным активным компонентом катализатора.

Оценку каталитических свойств приготовленных образцов проводили на проточной лабораторной гидрогенизационной установке с микрореактором при температуре 360 °С, давлении 10,0 МПа, кратности $H_2$/сырье = 1500 нл/л, объемной скорости подачи сырья равной 1,0 $ч^{-1}$. В качестве сырья использовали смесь вторичных среднедистиллятных газойлей, состоящую на 85% об. из легкого газойля каталитического крекинга и на 15 % об. из легкого газойля замедленного коксования, имеющую общее содержание ароматических углеводородов 75,1 % масс., содержание ПАУ 50,1 % масс. Было установлено, что нанесенные катализаторы имели наиболее высокую удельную активность, т.е. активность на единицу массы активных металлов, а значит, меньшую стоимость. Остаточное содержание общих ароматических углеводородов в стабильных гидрогенизатах составило 20,1 % масс., содержание ПАУ 1,2 % масс.

Испытание образцов нанесенных катализаторов в условиях процесса гидроочистки (Р = 4,0 МПа, ОСПС = 1,0-1,5 $ч^{-1}$, кратность $H_2$/сырье = 400-600 нл/л) показали возможность получения дизельного топлива с содержанием серы менее 10 мг/кг, т.е. соответствующего экологическому классу К5, при Т = 340°С на прямогонном сырье и при Т = 360°С на смесевом сырье, содержащем 15 % об. легкого газойля каталитического крекинга и 15 % об. легкого газойля замедленного коксования.

Таким образом, разработанные катализаторы могут быть использованы для гидрирования среднедистиллятного сырья как в одностадийной технологии при давлениях выше 10 МПа, так и в более мягких условиях – на первой стадии двухстадийного процесса гидрирования при давлениях 4-10 МПа в зависимости от доли вовлечения вторичных фракций.

**Литература:**

[1] Элверс Б. Топлива. Производство, применение, свойства. Сравочник. — Спб.: ЦОП «Профессия», 2012. – 413 с.
[2] Cooper B.H., Donnis B.B.L. Aromatic saturation of distillates: An overview // Applied Catalysis A: General. – 1996. – V. 137. – P. 203-223.
[3] González-Cortés S.L., Rugmini S., Xiao T., Green M.L.H., Rodulfo-Baechler S.M., Imbert F.E. Deep hydrotreating of different feedstocks over a highly active Al2O3-supported NiMoW sulfide catalyst // Applied Catalysis A: General. – 2014. – V. 475. – P. 270-281.
[4] Зуйков А.В. Закономерности гидрирования ароматических соединений смесевого сырья при производстве низкосернистых дизельных топлив: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук: 05.17.07 / РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина – Москва.,2013. – 158с.
[5] Мейерс Р. А. Основные процессы нефтепереработки //ЦОП «Профессия», Санкт-Петербург, 2011 – 940 с.
[6] Song C., Ma X. New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization //Applied Catalysis B: Environmental. – 2003. – Т. 41. – №. 1-2. – С. 207-238.
[7] Хавкин В. А. и др. Пути совершенствования производства топлива Т-6 //Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2016. – №. 11. – С. 18-22.

# УД-IV-10
# Анализ влияния параметров катализаторов процесса крекинга (FCC) на конверсию сырья и выходы целевых продуктов

Чудинов А.Н., Рябов В.Г., Першин Д.В.
*Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия*
*rvg@pstu.ru*

В данной работе представлены результаты испытания четырех образцов катализаторов процесса крекинга. В качестве исходного сырья был использован вакуумный газойль. Для всех катализаторов был определен ряд физико-химических параметров, а именно: удельная поверхность, включая поверхность матрицы и цеолита, объем пор, размер элементарной ячейки (РЭЯ) и содержание оксида лантана. Результаты измерений указанных свойств катализаторов представлены в табл. 1.

*Таблица 1 – Параметры катализаторов*

| Параметры | Образец катализатора | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Удельная поверхность общая, $м^2/г$ | 175,30 | 191,59 | 189,69 | 153,60 |
| -матрицы, $м^2/г$ | 39,99 | 41,67 | 55,56 | 72,06 |
| -цеолита, $м^2/г$ | 135,31 | 149,91 | 134,13 | 81,54 |
| -доля поверхности цеолита, % | 77,18 | 78,25 | 70,71 | 53,09 |
| Объем пор, $см^3/г$ | 0,39 | 0,39 | 0,40 | 0,31 |
| РЭЯ, Å | 24,31 | 24,31 | 24,32 | 24,44 |
| Содержание $La_2O_3$, мас. % | 2,70 | 1,83 | 5,54 | 4,74 |

Результаты испытаний образцов катализаторов в процессе крекинга указанного сырья приведены в табл. 2. Из представленных данных видно что, катализатор 4, обладающий наиболее развитой удельной поверхностью матрицы и повышенным параметром РЭЯ среди исследованных образцов (табл. 1), позволяет достигать наилучших значений конверсии сырья. Высокая активность данного катализатора вероятнее всего обусловлена наличием в нем большего, в сравнении с другими образцами, количества кислотных центров матрицы, которые и дают высокий выход кокса и сухого газа [1].

Количество образующейся бензиновой фракции в целом коррелирует с содержанием оксида лантана в составе катализаторов [2]. Исключением является образец 2, высокая активность которого может быть обусловлена как высоким значением доли поверхности цеолита (табл. 1), так и повышенным количеством добавки цеолита типа ZSM-5.

Максимальный выход пропилена и углеводородов $C_4$, имеет место при использовании образцов 1 и 2, обладающих значительной удельной поверхностью цеолита.

Таким образом, высокая степень конверсии вакуумного газойля на катализаторе FCC может быть достигнута в том числе благодаря активной матрице, а доля цеолита и содержание оксидов редкоземельных элементов способствуют повышению выходов целевых продуктов FCC: бензина, пропан-пропиленовой и бутан-бутеновой фракций.

Работа выполнена с использованием оборудования НОЦ FCC и ЦКП «Центр наукоемких химических технологий и физико-химических исследований» ПНИПУ.

*Таблица 2 – Степень конверсии и выход продуктов крекинга, полученных на исследуемых образцах катализаторов*

| Образец катализатора | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Значение К/С | 4,5 | | | | 6 | | | | 7,5 | | | |
| Степень конверсии, % | 68,93 | 72,61 | 73,52 | 74,88 | 72,88 | 76,28 | 75,80 | 77,97 | 75,22 | 77,49 | 77,77 | 79,98 |
| | Выход продуктов крекинга, масс. % | | | | | | | | | | | |
| Кокс | 3,79 | 3,56 | 4,21 | 5,62 | 4,54 | 4,61 | 5,27 | 7,54 | 5,72 | 5,57 | 6,41 | 9,06 |
| Сухой газ, в т.ч. | 1,80 | 1,99 | 1,89 | 2,16 | 2,27 | 2,27 | 2,27 | 2,55 | 2,60 | 2,73 | 2,55 | 2,89 |
| Водород | 0,12 | 0,04 | 0,04 | 0,05 | 0,15 | 0,05 | 0,06 | 0,07 | 0,17 | 0,06 | 0,07 | 0,08 |
| Метан | 0,58 | 0,72 | 0,69 | 0,81 | 0,75 | 0,87 | 0,84 | 0,98 | 0,88 | 1,04 | 0,97 | 1,15 |
| Этан | 0,44 | 0,53 | 0,52 | 0,58 | 0,53 | 0,58 | 0,60 | 0,67 | 0,61 | 0,69 | 0,66 | 0,75 |
| Этилен | 0,67 | 0,69 | 0,64 | 0,71 | 0,83 | 0,76 | 0,76 | 0,83 | 0,94 | 0,95 | 0,85 | 0,91 |
| Фракция $C_3$, в т.ч. | 6,61 | 6,41 | 5,52 | 5,93 | 7,68 | 6,47 | 6,25 | 6,52 | 8,20 | 7,55 | 6,53 | 6,89 |
| Пропан | 1,04 | 1,07 | 1,03 | 1,35 | 1,38 | 1,32 | 1,34 | 1,75 | 1,68 | 1,65 | 1,56 | 2,07 |
| Пропилен | 5,57 | 5,34 | 4,49 | 4,58 | 6,29 | 5,15 | 4,91 | 4,77 | 6,52 | 5,90 | 4,97 | 4,82 |
| Фракция $C_4$, в т.ч. | 11,16 | 11,67 | 10,53 | 10,76 | 12,31 | 11,85 | 11,64 | 11,90 | 13,18 | 13,22 | 11,93 | 12,43 |
| н-Бутан | 0,86 | 1,00 | 0,98 | 1,21 | 1,11 | 1,17 | 1,22 | 1,49 | 1,29 | 1,43 | 1,37 | 1,68 |
| Изобутан | 3,97 | 4,33 | 3,97 | 4,56 | 5,00 | 4,85 | 4,79 | 5,43 | 5,70 | 5,85 | 5,26 | 6,01 |
| Бутен-1 | 1,35 | 1,49 | 1,24 | 1,20 | 1,44 | 1,34 | 1,27 | 1,15 | 1,40 | 1,44 | 1,22 | 1,11 |
| Бутен-2 | 3,17 | 3,03 | 2,93 | 2,51 | 2,98 | 2,98 | 3,00 | 2,67 | 3,14 | 2,96 | 2,81 | 2,53 |
| Изобутилен | 1,81 | 1,82 | 1,41 | 1,28 | 1,78 | 1,51 | 1,36 | 1,16 | 1,64 | 1,54 | 1,27 | 1,09 |
| Бензин (н.к.–210 °С) | 45,57 | 48,98 | 51,36 | 50,41 | 46,09 | 51,09 | 50,37 | 49,46 | 45,53 | 48,41 | 50,35 | 48,71 |
| Фракция 210–340 °С | 18,56 | 17,66 | 16,84 | 15,99 | 17,04 | 15,37 | 16,09 | 14,75 | 16,03 | 15,16 | 15,10 | 13,81 |
| Фракция 340 °С – к.к. | 12,50 | 9,74 | 9,65 | 9,14 | 10,08 | 8,35 | 8,12 | 7,28 | 8,75 | 7,35 | 7,13 | 6,22 |

**Литература:**

[1] Feng-Shou Xiao Xiangju Meng Zeolites in Sustainable Chemistry. Synthesis, Characterization and Catalytic Applications.Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2016. 485 p.

[2] Задегбейджи Р. Каталитический крекинг в псевдоожиженном слое катализатора. Справочник по эксплуатации,проектированию и оптимизации установок ККФ. – СПб.: Профессия, 2014 – 384 с.

# УД-IV-11
# Возможности исследования катализаторов нефтепереработки в Инженерном центре по испытанию катализаторов

Алтынкович Е.О., Веретельников К.В., Лутченко А.С., Короткова Н.В., Чембулаев А.Н.
*ООО «Газпромнефть-Каталитические Системы», Омск, Россия*
*Altynkovich.EO@omsk.gazprom-neft.ru*

В 2021 г. в г. Омске вводится в эксплуатацию входящий в состав нового катализаторного производства Инженерный центр по испытаниям катализаторов (ИЦИК). Объект является уникальным и не имеет аналогов в России и странах СНГ. ИЦИК оснащен современными автоматизированными пилотными стендами по приготовлению и испытанию опытно-промышленных партий катализаторов крекинга, гидроочистки гидрокрекинга и т.п.

Широкий спектр возможностей Центра (табл. 1) позволяет проводить работы научно-исследовательского и прикладного характера для внутренних и внешних Заказчиков:

- Адаптация лабораторных методик приготовления катализаторов под опытно-промышленных уровень на стендах U-701÷702;
- Оценка активности и стабильности наработанных партий катализаторов на пилотных стендах X-101, U-703÷706 в сравнении с импортными аналогами в условиях, приближенных к промышленным (ИЦИК - независимая площадка для наработки и испытаний)
- Подбор катализаторов, программ и условий испытания катализаторов под требования различных Заказчиков.

Таблица 1 – Перечень стендов ИЦИК и их возможностей

| № | Стенд | Назначение и возможности |
|---|---|---|
| U-701 | Приготовление опытных партий псевдобемита (ПБ), катализаторов крекинга и добавок | – партия ПБ до 20 кг<br>– партия катализаторов крекинга и добавок до 20 кг |
| U-702 | Приготовление опытных партий АСА, носителей и катализаторов гидропроцессов | – партия АСА до 6 кг<br>– партия носителей до 3 кг (экструдаты различной формы и размеров);<br>– партия катализаторов до 4 кг (получены пропиткой по влагоемкости, либо вакуумной пропиткой в избытке раствора) |
| U-709 | Проведение термопаровой стабилизации свежего катализатора крекинга и добавок | – партия стабилизированного образца объемом до 2,5 л;<br>– варьирование режимов стабилизации. |
| U-708 | 16-ти реакторный лабораторный стенд для испытаний катализаторов гидропроцессов | – параллельное испытание 16 катализаторов;<br>– оперативный выбор перспективных катализаторов из большой серии образцов; |
| U-704 | 2-х реакторные 2-х поточные пилотные стенды для испытания катализаторов гидропроцессов (3 шт). Объем загружаемого в реактор катализатора до 100 мл | – оценка активности, селективности и стабильности катализаторов гидропроцессов при различных условиях испытаний (влияние T, p, ОСПС);<br>– параллельные испытания двух катализаторов в одних условиях, либо одного катализатора на различном сырье; |
| U-705 | | |
| U-706 | | |

| | | |
|---|---|---|
| U-703 | 4-х реакторный 2-х поточный пилотный стенд для испытания катализаторов гидропроцессов. Объем загружаемого в реактор катализатора до 1000 мл | – оценка работы катализаторов в условиях, максимально приближенных к промышленным (наличие рецикла ВСГ);<br>– возможность реализации двухстадийных процессов (например гидрокрекинга); |
| X-101 | Испытание катализаторов крекинга и добавок в псевдоожиженном слое. Объем загружаемого образца составляет 6 л | – циркуляция катализатора осуществляется по контуру регенератор-реактор-отпарная колонна-регенератор;<br>– оценка активности при различных условиях, на разном сырье, в том числе тяжелом (RFCC); |

Стенд X-101 полностью дублирует промышленную установку каталитического крекинга и включает в себя следующие узлы: регенератор, лифт-реактор, секцию для отпарки катализатора, циклон для отделения продуктов реакции от катализатора, ректификационную колонну, узел анализа продуктов. Подобные стенды успешно применяют как ведущие научные организации (Chemical Process & Energy Resources Institute), так и мировые лидеры в разработке катализаторов (например, W.R. Grace - стенд Davison Circulating Riser). Условия испытания катализаторов FCC на стенде X-101 варьируются в широких пределах: расход сырья – 0,5 – 2,5 кг/час; температура реактора – до 590 $^{o}$C; температура регенератора – до 750 $^{o}$C; скорость циркуляции катализатора – 3-9 кг/час. В качестве сырья для испытаний могут использоваться традиционные вакуумные газойли, так и низкокачественные бензины (крекинг бензинов становится актуальнее при повышении спроса на олефины ряда $C_3$-$C_4$).

Отличительной особенностью стендов U-703÷706 является их универсальность, так как на данных стендах возможно реализовать как процесс гидроочистки, так и процесс гидрокрекинга, при этом на выходе можно получать разделенный на разные фракции продукт, поскольку в комплектацию стендов входят трехфазный сепаратор, сепараторы высокого и низкого давления, колонны разделения жидких продуктов. Условия испытания катализаторов варьируются в широких пределах: ОСПС=0,5-3,0 час$^{-1}$; температура реактора – до 420 $^{o}$C; давление до 25 МПа. В качестве сырья для испытаний могут использоваться негидроочищенные дизельные топлива с различным %-вовлечением вторичных газойлей, негидроочищенные вакуумные газойли, смесевое сырья для гидрокрекинга.

Таким образом, Инженерный центр по испытаниям катализаторов интегрирован в единую систему исследований, разработки, производства, технической поддержки и эксплуатации катализаторов, которая соответствует мировым стандартам ведущих зарубежных компаний – лидеров в производстве катализаторов.

# УД-IV-12
# Современный катализатор риформинга для получения компонента автобензина с пониженным содержанием ароматических углеводородов

Голинский Д.В.[1], Борисова Л.А.[1], Рясной О.В.[1], Белый А.С.[2], Кузнецов С.Е.[3], Андреева А.В.[4], Ведерников О.С[4]., Клейменов А.В.[4], Мирошкина В.Д.[4], Резниченко И.Д.[4]

*1 – ООО «РИОС-Инжиниринг», Омск, Россия*

*2 – Центр новых химических технологий Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Омск, Россия*

*3 – ООО «Газпромнефть-Промышленные инновации», Санкт-Петербург, Россия*

*4 – ПАО «Газпром нефть», Санкт-Петербург, Россия*

*d.golinsky@rios.center*

Бензин каталитического риформинга является одним из базовых компонентов товарных бензинов. Основные требования к автобензинам регулируются техническим регламентом Таможенного союза (ТР ТС 013/2011). В частности, одним из основных требований к автобензину Класса 5 является ограничение содержания ароматических углеводородов не более 35 %об.

В рамках выполнения работ по договору между ООО «РИОС-Инжиниринг», ЦНХТ ИК СО РАН (ранее ИППУ СО РАН) и АО «Газпромнефть - МНПЗ» в 2018 г. - 2020 г. проведена научно-исследовательская работа по разработке технологии приготовления экспериментального образца катализатора риформинга для получения компонента автобензина с пониженным содержанием ароматических углеводородов и его испытанию в промышленных условиях.

В докладе рассмотрены результаты промышленного пробега на установке каталитического риформинга Л-35-11/300М с экспериментальным катализатором, разработанным в ЦНХТ ИК СО РАН.

Опытная партия катализатора в количестве 15,8 тонн была произведена на АО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза» и загружена в реактор Р-4 установки каталитического риформинга Л-35-11/300М АО «Газпромнефть - МНПЗ».

Проведенный пробег показал, что в стабильном риформате наблюдается снижение выхода аренов на 3-5 % масс. при том же значении октанового числа 96 п. (ИМ). При этом выход стабильного катализата и водорода практически не изменяется и составляет 83-84 %масс., и 2,1-2,2 % масс. соответственно.

Детальный углеводородный анализ показал, что снижение содержания ароматических углеводородов происходит за счет смещения направления превращения парафинов в сторону селективного крекинга с изомеризацией с получением парафинов н- и изо- строения, а не ароматизации.

Также из результатов опытного пробега следует, что для нового катализатора температура достижения ИОЧ 96 пунктов на 15-20 $^{o}$C ниже, чем для ранее загруженного. Также не требуется дополнительная подача хлорирующего агента для поддержания активности катализатора. При этом за счет отказа от применения хлорирующих агентов и снижения содержания ароматических углеводородов в риформате повышается экологическая безопасность процесса производства бензинов.

## УД-IV-12

Технология получения катализатора риформинга и способ получения высокооктанового компонента бензина защищена двумя патентами РФ (№№2635353, 2640043), а также подана заявка на патентование за рубежом.

Заключен лицензионный договор между АО «Газпромнефть-МНПЗ» и ООО «РИОС-инжиниринг» на производство и поставку катализатора риформинга марки РФ-1 для сторонних потребителей.

Результаты данной работы являются иллюстрацией опыта ООО «РИОС-инжиниринг» в области доведения результатов НИОКР до успешного промышленного внедрения.

**Благодарности:** Центру новых химических технологий Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Омск, АО «Газпромнефть - МНПЗ», г. Москва.

# УД-IV-13
# Прогнозирование условий промышленной эксплуатации катализаторов риформинга по результатам лабораторных испытаний

Яблокова С.С.[1], Смоликов М.Д.[1], Кирьянов Д.И.[1], Затолокина Е.В.[1], Белопухов Е.А.[1], Белый А.С.[1], Лавренов А.В.[1], Караванов А.Н.[2], Романов А.А.[2]
*1 – Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН, Омск, Россия*
*2 – АО «НК «Роснефть», Москва, Россия*
*yablokova@ihcp.ru*

Каталитический риформинг прямогонных бензиновых фракций направлен на производство высокооктановых компонентов автомобильных бензинов, а также ароматических углеводородов для нефтехимии. В процессе используются дорогостоящие катализаторы с платиной. При выборе катализаторов для загрузки на промышленную установку основными критериями отбора являются октановые числа риформата в зависимости от температуры процесса, выход риформинг-бензина (селективность) при его фиксированных октановых характеристиках, как правило, в диапазоне 97-100 ИМ. Решающей характеристикой является длительность рабочего цикла между регенерациями в условиях выработки риформинг-бензина с октановыми характеристиками не менее 97 ИМ, т.е. стабильность работы катализатора, как правило, не менее 2 лет. Определение показателей активности, селективности и особенно стабильности при разработке и тестировании новых катализаторов в лабораторных условиях должно быть выполнено в достаточно сжатые сроки. Зарубежные разработчики катализаторов используют собственные методики для тестирования показателей активности, селективности и стабильности, которые существенно отличаются от рабочих параметров процесса риформинга в сторону ужесточения условий при испытаниях.

В работе приводятся результаты исследований по разработанной методике для оценки активности, селективности и стабильности катализаторов риформинга с целью прогнозирования этих показателей при промышленной эксплуатации. Методика включает активацию катализаторов в среде водорода в диапазоне от 100 до 500°С, приработку на реальном сырье в строго заданных условиях при фиксированном значении объемной скорости подачи сырья (ОСПС), давлении и расходе водородсодержащего газа (ВСГ), проведение режима измерения показателей активности и селективности, при давлении 0,5 МПа, ОСПС 1,9 $ч^{-1}$, мольном отношении $H_2$/сырье 8,0.

В режиме измерения стабильности экспериментально подобраны следующие условия - при давление 0,5 МПа, ОСПС 1,9 $ч^{-1}$, мольном отношении $H_2$/сырье 2,7 устанавливается температура, соответствующая выработке риформата с октановым числом в диапазоне 98-100 ИМ. На этом режиме при постоянной температуре определяются октановые числа риформата от времени опыта (рис.1). По основным показателям процесса - выходу жидких и газообразных продуктов риформинга составляется материальный баланс работы катализатора.

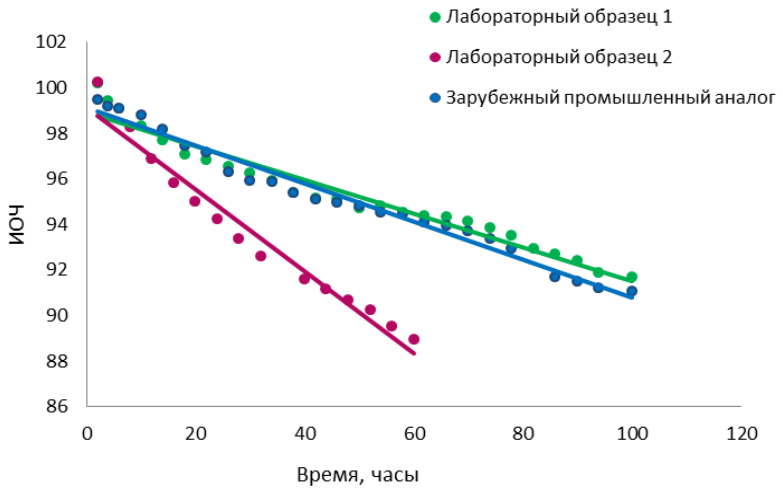



*Рис.1. Изменение октанового числа ИМ (ИОЧ) риформата $C_{5+}$ от времени опыта*

Опыт на стабильность продолжается до 100 часов. Скорость дезактивации катализатора может быть выражена через среднюю скорость снижения октанового числа $W_M$ через тангенс угла наклона $\alpha$ линии тренда и вычислена по формуле $W_M = |tg\,\alpha| \times 60$.

По данным сравнительных каталитических испытаний Лабораторный образец 1 демонстрирует показатели сопоставимые с зарубежным аналогом. По показателю стабильности катализатор может быть выбран как базовый для оптимизации параметров приготовления (таблица 1).

Таблица 1. Сравнительная оценка активности и стабильности катализаторов риформинга

| Образец, шифр | Температура выхода на режим с ИОЧ=100 | Скорость дезактивации $W_M$, пунктов ИОЧ в час | Время дезактивации, часы |
|---|---|---|---|
| Промышленный аналог | 478 | 0,08 | 100 |
| Лабораторный образец 1 | 485 | 0,08 | 100 |
| Лабораторный образец 2 | 487 | 0,18 | 40 |

Методика измерения основных показателей на реальном сырье позволяет прогнозировать октановые числа, выход риформинг-бензина и оценить скорость дезактивации по сравнению с лучшими промышленными аналогами для катализаторов риформинга.

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

## УД-IV-14
## Роль адсорбентов при эксплуатации установок риформинга с хлорируемым катализатором

Юнусов М.П.[1], Джалалова Ш.Б.[1], Насуллаев Х.А.[1], Гуломов Ш.Т.[1], Мустафаев Б.Ж.[2]
*1 – Узбекский научно-исследовательский химико фармацевтический институт (УзКФИТИ), Ташкент, Узбекистан*
*2 – ООО «Бухарский НПЗ», Бухара, Узбекистан*
*yunusovmp@gmail.com*

Присутствие в нефтяном сырье углеводородных гетероатомных соединений нативного и техногенного характера, содержащих атомы серы, азота и кислорода, вызывает ряд аномальных явлений во время промышленной эксплуатации установок по переработке нефтяных фракций [1]. Проблемы, вызванные образованием коррозионно-агрессивных газообразных (HCl, $H_2S$, $NH_3$, $H_2O$) и твердых ($NH_4Cl$ $(NH_4)_2S$) фаз в результате гидрогенолиза гетероатомных соединений, возникают еще на стадии предварительной очистки сырья в реакторе гидроочистки установок риформинга. Об этом свидетельствовал дисбаланс между количеством хлора, поступающего в блок гидроочистки, и хлора, уходящего из системы. Наиболее отчетливо дисбаланс хлора наблюдался при переработке бензиновых фракций с высоким содержанием органического хлора, как следствие активной адсорбции хлористого водорода на поверхности катализаторов гидроочистки [1]. При переходе на более чистое исходное сырье происходила медленная десорбция хлористого водорода с поверхности катализатора. Серьезные опасения вызывает не прогнозируемость и неравномерность десорбции хлора с поверхности катализатора гидроочистки [1], который способен длительно аккумулировать хлористый водород, а затем неожиданно резко его десорбировать под влиянием внешних факторов. Например, при увеличении содержания серы в исходном бензине с 15 до 35 ppm наблюдалось быстрое увеличение содержания хлорид-ионов в дренажной воде сепаратора с 50 до 170 ppm.

Учитывая, что водород с установок риформинга используется как сырье для других гидропроцессов, нами было исследовано изменение гидрообессеривающей функции Co-Ni-Mo катализатора гидроочистки при искусственном введении паров соляной кислоты в поток водорода, подаваемый на микрокаталитическую установку для гидроочистки дизельного дистиллята. Указанный катализатор, при подаче дизельного сырья с содержанием серы на уровне 10000 ppm с объемной скоростью 6 $час^{-1}$ и температуре 360°C, стабильно обеспечивал снижение серы в гидрогенизате до 100 ppm. Гидрообессеривающая функция длительно оставалась на прежнем уровне, если количество примесного HCl в водороде не превышало 10 ppm, при двукратном увеличении примеси спад активности стал проявляться на четвертые сутки от начала эксперимента.

Таким образом, из выше сказанного следует необходимость тщательного удаления хлорсодержащих соединений из газовых потоков установки риформинга с помощью специальных адсорбентов. При этом реализуется хемосорбционный механизм с образованием продуктов взаимодействия вредных примесей с компонентами адсорбента, не

предусматривающий периодическую термоокислительную регенерацию. Естественно, через определенный период возникает необходимость замены и утилизации отработанного адсорбента. Промышленные алюминий содержащие отходы, особенно включающие такие токсичные вещества, как соединения галогенов, представляют серьезную экологическую опасность для регионов, расположенных в непосредственной близости от источников газообразных выбросов или хранения разнообразных осадков.

Чтобы наметить путь для продления «жизненного цикла» адсорбентов, применяемых на установке риформинга нафты Бухарского НПЗ, нами были изучены свойства продуктов хемосорбции в составе трех типов отработанных адсорбентов фирмы Axsens (рис.). Общим продуктом, обнаруженным в их составе, является кристаллический хлорид натрия, очень четко проявляющийся в дифрактограммах (d = 3.32, 2.87, 2.033, 1.73, 1.659, 1.4375, 1.319, 1.285,1.173 Å). Кристаллы NaCl слабо связаны с веществом адсорбента и аккумулируется в порах и на поверхности гранул, но из-за высокой температуры кипения не удаляются при

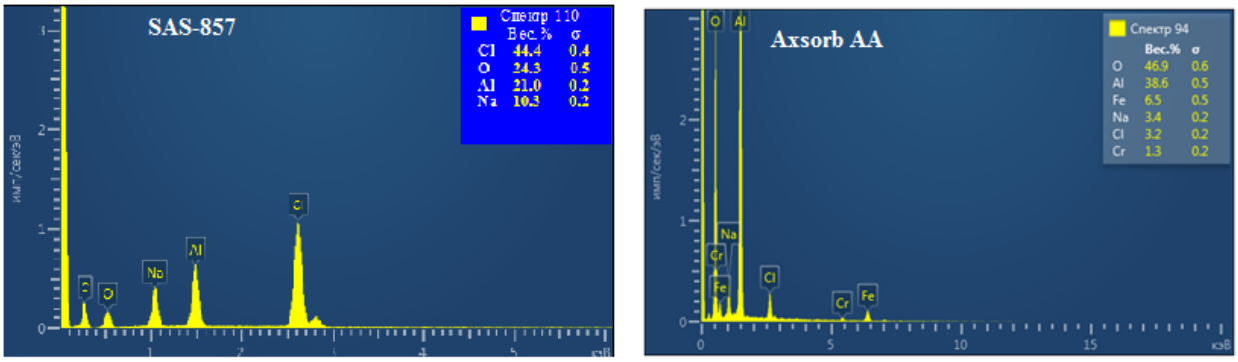



*Рис. Результаты анализа отработанных адсорбентов на сканирующем электронном микроскопе (край гранул).*

прокаливании. Хлорид натрия образуется в результате химической реакции паров соляной кислоты с щелочным модификатором адсорбента SAS-857, отработанного при очистке газов регенерации катализатора риформинга и адсорбента Axstrap-860 при очистке водородсодержащего газа процесса риформинга нафты. Большое количество хлорида натрия, обнаруженное на поверхности гранул адсорбента Axsorb AA после завершения его эксплуатации в процессе осушки циркуляционного азота, обусловлено улавливанием аэрозоля NaCl. Аэрозоль образуется на предыдущей стадии абсорбционной очистки азота раствором NaOH от газообразных продуктов регенерации Pt-содержащего катализатора риформинга при его подпитке тетрахлорэтиленом. Кроме того, вместе с потоком влажного газа из абсорбера в адсорбер осушки азота попадает много продуктов коррозии заводского оборудования. В составе отработанного Axsorb AA рентгенографически идентифицированы оксиды железа в виде вюстита (FeO с d= 2.47, 2.14, 1.51, 1.29, 1,24 Å) и маггемита (γ - $Fe_2O_3$ с d= 8.02, 7.04, 6.35, 5.95, 5.75, 5.37, 5.0, 4.84, 4.32, 3.86, 3.75, 3.50, 3.42, 3.22 Å).

**Литература:**

[1] Томин В.П., Кабышев В. А. // Технологии нефти и газа. 2009. №4. С. 3-8.

# УД-IV-15
# Катализаторы изомеризации бензиновых фракций для интегрированных процессов производства экологически чистых моторных топлив

Смоликов М.Д., Кирьянов Д.И., Шкуренок В.А., Бикметова Л.И., Джикия О.В., Белопухов Е.А., Белый А.С.
*Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН, Омск, Россия*
*smolikov@ihcp.ru*

Производство автомобильных бензинов в России в 2019 г. составило 40,2 млн т. тонн, при этом доля современных автомобильных бензинов АИ 95 составляет около 30%. Российские НПЗ не имеют технической возможности производить весь товарный бензин с октановым числом не менее 95, поэтому требования технического регламента для 5-го класса товарных бензинов по октановому числу приостановлены. Тем не менее, жесткие требования к качеству автомобильных бензинов по содержанию ароматических углеводородов остаются в силе. Отечественные НПЗ в короткие сроки должны перестроить структуру вторичных процессов и добиться качественного улучшения производимых бензинов. Одним из основных сырьевых источников бензина являются продукты переработки прямогонной фракции нк÷180°С в высокооктановые компоненты. Фракция нк÷70°С (в основном пентаны и гексаны) перерабатывается по технологии изомеризации; фракция 100÷180°С (содержит $C_{7+}$-углеводороды) подвергается каталитическому риформированию; а средняя фракция 70÷100°С (в основном $C_7$-углеводороды) квалифицированной переработки не имеет. Направление данной фракции в сырье для риформинга на многих НПЗ добавляет в товарный бензин ароматические углеводороды и ухудшает экологические характеристики бензинов.

В работе рассмотрены новые катализаторы и процессы для получения высокооктановых компонентов бензинов, удовлетворяющих требованиям технического регламента:

- изомеризация бензиновых фракций нк÷70°С на новом классе нанесенных сульфатциркониевых катализаторах
- изомеризация фракции 70÷100°С, содержащая в основном $C_7$-углеводороды гептанового ряда, на новых катализаторах на основе вольфраматсодержащего диоксида циркония.

В работе изучено влияние предшественника олова, добавляемого в гидроксид алюминия на стадии пептизации, на каталитические показатели нанесенного на $Al_2O_3$ сульфатциркониевого катализатора в реакции изомеризации гексана. Показано, что размер частиц нанесённой тетрагональной фазы $ZrO_2$ зависит от предшественника добавляемого в гидроксид алюминия олова. В случае использования гидроксида олова размер частиц составляет 3,2 нм, для хлорида олова (IV) 8,3 нм, для сульфата олова (IV) 8,4 нм. Меньший размер частиц активной фазы диоксида циркония обеспечивает более высокую удельную поверхность и, как следствие, более высокие показатели в реакции изомеризации. Выход суммы изомеров и глубина изомеризации с использованием катализатора, приготовленного на оксиде алюминия с добавлением гидроксида олова, приближается к показателям

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

Для процесса изомеризации гептановой фракции 70÷100°C предлагается катализатор на основе $WO_3$-$ZrO_2$. В качестве металлического компонента изучено влияние добавления в катализатор Pt или Pd. Показано, что предпочтительней использовать палладий, который при минимальном содержании 0,05-0,1 мас.% обеспечивает высокую активность катализатора в изомеризации $C_7$-углеводородов.

Интегрирование процессов получения высокооктановых экологических компонентов бензинов с существующей заводской технологией переработки бензиновых фракций в процессе каталитического риформинга дает ряд преимуществ – полностью удаляется бензол, уменьшается содержание ароматических углеводородов без потери октанового числа товарных продуктов при производстве моторных топлив.

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

# УД-IV-16
# Комплексное исследование конверсии синтез-газа в углеводороды на цеолитных катализаторах

Афокин М.И., Магомедова М.В., Ионин Д.А., Максимов А.Л.
*Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Москва, Россия*
*m_afokin@ips.ac.ru*

Процесс конверсии оксигенатов (метанол, ДМЭ) в углеводороды $C_5$-$C_{12}$ известен с момента открытия специалистами компании Mobil цеолита типа ZSM-5. Научные коллективы, подхватив идею применения цеолитов для этого процессе, главным образом сфокусировали свои исследования на влиянии способа приготовления и модифицирования цеолита на качество продукта. При этом в научной литературе очень мало работ, посвященных последовательному переходу от изучения химизма протекающих реакций к определению оптимальных условий работы каталитических систем и масштабированию процесса. Поэтому комплексные исследования в данной области являются актуальными.

В рамках данной работы проведены исследования по изучению химизма реакций, влияния модифицирования цеолита и состава сырья на распределение продуктов, а также разработаны подходы к инжинирингу процесса. Для конверсии оксигенатов использовался катализатор на основе цеолита ZSM-5, модифицированный Pd и Zn. Исследование химизма протекающих реакций проведено в реакторе с неподвижным слоем катализатора в оптимальных условиях конверсии ДМЭ (T=340 °C, P=10,0 МПа). Установлено, что введение металлов в состав катализатора способствует интенсификации вторичных реакций. Так, например, модифицирование Zn приводит к увеличению выхода жидкой фракции за счет дегидроциклизации углеводородов $C_2$-$C_4$. Pd обеспечивает рост доли изо-алканов (68 %мас.) и высокий срок службы катализатора (до 400ч без регенерации) за счет гидрирования аренов. Показано, что в данном процессе первичными реакциями являются олигомеризация низших олефинов и их метилирование, в то время как к вторичным относятся реакции гидрирования, образования высших олефинов и их ароматизация (рис. 1).

Установлено влияние состава сырья (ДМЭ, метанол, метанол/вода) и сопутствующего газа (синтез-газ, водород, метан) на химизм реакций и состав продуктов. Показано, что замена сырья ДМЭ – метанол – метанол/вода приводит к увеличению содержания ароматических углеводородов в составе продукта и уменьшению выхода алканов $C_1$-$C_4$, что обусловлено снижением скорости деалкилирования полиметилзамещенных аренов. Проведение процесса в среде водородсодержащего газа при прочих равных условиях способствует увеличению потребления водорода и содержания изо-алканов при одновременном снижении ароматических углеводородов, что свидетельствует о высоком вкладе реакций гидрокрекинга в протекание процесса. Помимо этого, отсутствие водорода в сопутствующем газе приводит к быстрой дезактивации катализатора.

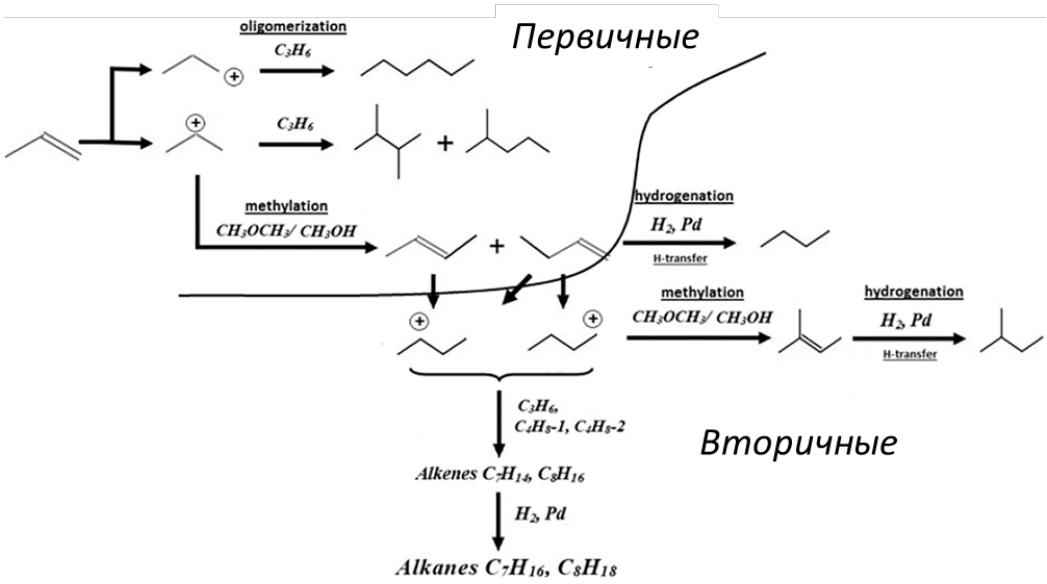



*Рис. 1. Первичные и вторичные реакции*

На основании полученных знаний о закономерностях протекания реакций проведены работы по масштабированию процесса. С этой целью с применением эмпирических критериев подобия смоделированы условия тепло- и массопереноса на зерне катализатора и в слое для пилотного реактора при загрузке катализатора 100 г. Для заданного времени контакта с учетом размера гранул катализатора определена геометрия реактора и линейные скорости подачи газа. Показатели процесса (конверсия сырья, выход жидких продуктов, состав продуктов), достигнутые в пилотных испытаниях хорошо согласуются с результатами, полученными на микропилотной установке (рис. 2). Таким образом показано, что в отсутствие кинетического описания процесса время контакта и критерии подобия могут быть успешно применены для первичного инжиниринга.

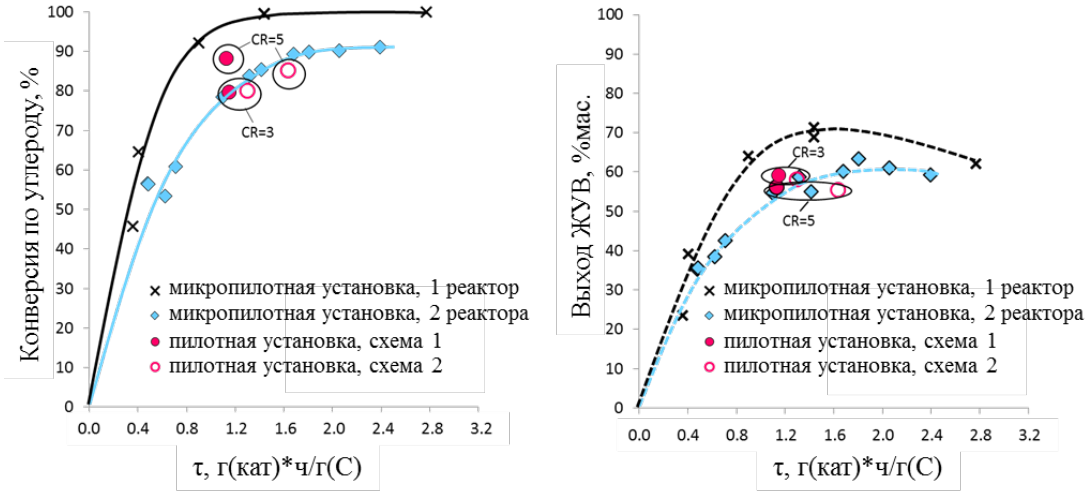



*Рис. 2. Зависимости конверсии сырья в расчете на С и выхода жидких углеводородов от времени контакта для микропилотной и пилотной установок.*

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания ИНХС РАН.

## УД-IV-17

# Комплексное сравнение высокопроизводительных кобальтовых катализаторов синтеза Фишера–Тропша с разными типами теплопроводящего скелета

Мордкович В.З., Синева Л.В., Асалиева Е.Ю., Грязнов К.О.
*ФГБНУ ТИСНУМ, Москва, Троицк, Россия*
*mordkovich@tisnum.ru*

Углеводороды, полученные синтезом Фишера–Тропша (СФТ), остаются одним из основных альтернативных источников сырья для производства высококачественных моторных топлив, экологические требования к которым непрерывно повышаются [1]. При разработке катализаторов для этого процесса необходимо учитывать основные проблемы СФТ — высокую экзотермичность и низкую производительность, что требует создания новых многофункциональных каталитических систем, способных обеспечить интенсивный тепло- и массообмен как в гранулах катализатора, так и в каталитическом слое в целом [1–2].

Сочетание в катализаторе свойств металла, активного в гидрополимеризации монооксида углерода (например, кобальта), и кислотных центров цеолита, активных в крекинге и изомеризации, позволит получить необходимый набор продуктов уже на выходе из реактора синтеза Фишера–Тропша [3]. Нами предложен способ обеспечения отвода тепла процесса Фишера–Тропша за счет применения композитного носителя с теплопроводящим скелетом из металлического алюминия [4] или из терморасширенного графита [5].

Целью настоящей работы является комплексное сравнительное исследование Co-цеолитных катализаторов для получения смеси жидких углеводородов из CO и $H_2$, содержащих теплопроводящий скелет разного типа — порошок металлического алюминия в виде чешуек и терморасширенный графит.

Со катализаторы, содержащие цеолит в HBeta, теплопроводящую добавку и связующее были приготовлены смешением компонентов с последующей экструзией и термообработкой. Со наносили пропиткой из водного раствора нитрата.

Катализаторы были охарактеризованы методами SEM, TEM, рентгеновской томографией, РФА, ТПВ, БЭТ, ТГ и ДТА, также были определены их влагоемкость и коэффициент теплопроводности.

Каталитические свойства исследовали в синтезе Фишера–Тропша ($H_2$/CO = 2 (об.), 2 МПа, 170–260°C). Состав сырья и продуктов синтеза определяли хроматографически.

Сравнение микрофотографий исходных порошков теплопроводящих добавок показало, что частицы металлического алюминия на порядок мельче частиц графита. Это привело к тому, что на торцевом срезе гранулы носителя, полученного на основе терморасширенного графита, система транспортных пор более выражена, чем на основе алюминия (рис. 1 а,б). Однако теплопроводящей каркас хорошо виден на срезах обеих гранул. Рентгеновская томография гранул обоих катализаторов в продольном и поперечном направлении выявила существенные отличия в форме транспортных пор (рис. 1 в,г): в грануле на основе графита характерны щелевые поры, что не может не оказать влияния на массообмен.

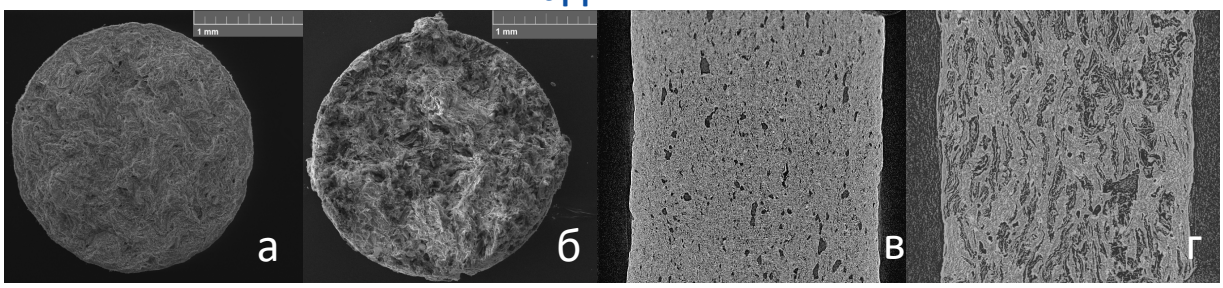



*Рис. 1. Изображения SEM (а—катализатор на основе Al, б—катализатор на основе графита) и продольные сечения рентгеновской томографии (в—катализатор на основе Al, г—катализатор на основе графита)*

На поверхности катализатора на основе алюминия Co располагается более равномерно, чем на поверхности графит-содержащего. Однако размер частиц $CoO_x$ практически не зависел от типа теплопроводящей добавки.

Сравнение кривых ТГ и ДТА катализаторов показало, что графитовый катализатор имеет более высокий верхний предел температуры безопасной эксплуатации — 600°C. Тогда как металлический алюминий начинает окисляться уже при 500°C.

Сравнение спектров ТПВ показало, что тип теплопроводящей добавки влияет на характер взаимодействия активного металла с поверхностью носителя, причем кристаллиты оксидов кобальта могут различаться по составу.

Катализатор на основе графита характеризовался большим коэффициентом теплопроводности — 12,1 Вт/(м·К), чем аналог на основе алюминия (3,4 Вт/(м·К), причем для этого графита требуется в 2,5 раза меньше, чем алюминия.

Сравнение каталитических показателей показало, что повышение теплопроводности гранул способствует повышению производительности и селективности катализатора.

Оптимизированные методики получения обоих катализаторов были перенесены на катализаторную фабрику ИНФРА (выпущены под торговыми марками ИНФРА S1 и ИНФРА S2, соответственно).

Сравнение свойств промышленных катализаторов ИНФРА S1 и ИНФРА S2 в реакторной трубе промышленного размера (скорость подачи газа — 4000 $ч^{-1}$, длительность пробега — 3000 ч) показало, что их производительность в 2–3 раза превышает реализованную в промышленности для получения восков, достигая 320–500 г с 1 кг или 240–320 г с 1 л катализатора. Состав жидких углеводородов мало зависел от типа теплопроводящей добавки.

**Благодарности:** Работа выполнена с применением оборудования Центра коллективного пользования ФГБНУ ТИСНУМ и при поддержке ООО ИНФРА.

**Литература:**

[1] Maitlis P.M., Klerk A. (Eds.) Greener Fischer–Tropsch Processes. Weinheim: Wiley–VCH, 2013. 372 pp.
[2] Fratalocchi L., Visconti C.G., Groppi G., Lietti L., Tronconi E. // Chem. Eng. J. 2018. V. 349. P. 829–837
[3] Лапидус А.Л., Крылова А.Ю. // Успехи химии. 1998. Т. 67. С. 1032–1043
[4] Asalieva E., Gryaznov K. et al. // Appl. Cat. A. 2015. V. 505.P. 260-266.
[5] Asalieva E., Sineva E., Sinichkina S. et al. // Appl. Cat. A. 2020. V. 601.P. 117639.

# УД-IV-18
# Дезактивация Co-$Al_2O_3$/$SiO_2$ катализатора синтеза Фишера-Тропша при высоком давлении: причины и следствия

Митченко С.А., Соромотин В.Н., Зубков И.Н., Яковенко Р.Е.
*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова, Новочеркасск, Россия*
*samit_RPt@mail.ru*

Синтез Фишера-Тропша (СФТ) является наиболее привлекательной технологией промышленной конверсии сингаза (смесь $H_2$ и CO) в длинноцепочечные углеводороды (УВ) [1-3], в основном н-парафины. Хотя СФТ – давно известный процесс, в последнее время интерес к нему растет по экологическим и экономическим причинам. Кобальт и железо используются в качестве катализаторов промышленного СФТ. Однако кобальтовые катализаторы предпочтительнее, когда целевым продуктом являются длинноцепочечные парафины: СФТ на них характеризуется более высокой активностью и селективностью по отношению к высшим УВ. Повышение давления тоже увеличивает скорость СФТ и селективность по тяжелым УВ [4-5]. Поэтому реакции проводили при давлении 6 МПа на ранее разработанном [6] Co-$Al_2O_3$/$SiO_2$ катализаторе, эффективном в синтезе высших УВ.

Мы нашли, что увеличение общего давления ускоряет СФТ, а также повышает селективность по $C_{5+}$. Особенно существенно при увеличении давления растет селективность по тяжелым воскам: при 6 МПа селективность по $C_{35+}$ оказалась на порядок выше, чем при 2 МПа [7]. Вместе с тем, при высоком давлении (6 МПа по сравнению с 2 МПа) увеличилась и скорость дезактивации катализатора $R_{cd}$ (определялась из скорости снижения конверсии CO). Уменьшение со временем в потоке (TOS) конверсии CO сопровождается ростом селективности по $CH_4$ за счет селективности по $C_{5+}$. Хотя катализатор более склонен к дезактивации при 6 МПа по сравнению с работой при умеренном давлении 2 МПа, скорость дезактивации быстро снижается с температурой (рис. 1a).

Очевидная причина наблюдаемой при 6 МПа ускоренной дезактивации катализатора состоит в быстром заполнении пор катализатора тяжелыми восками и блокировании центров роста цепи. Увеличение температуры смещает распределение синтезируемых УВ в сторону более коротких цепей [1-5], что уменьшает выход тяжелых восков и тем самым скорость дезактивации катализатора. Действительно, имеет место линейная корреляция величины $R_{cd}$ с селективностью по воскам $S_{19+}$ (рис. 1b).

Компенсация падения со временем в потоке (TOS) конверсии CO за счет дезактивации катализатора подъемом температуры СФТ – обычный прием, используемый в технологии [1-5]. Отметим, что в нашем случае при повышении температуры селективность по $CH_4$ падает (рис.2), соответственно растет селективность по $C_{5+}$. Синтезируемые при повышенной температуре более легкие УВ способствуют удалению накопившихся восков с центров роста цепи и тем самым реактивируют катализатор. Это наблюдение может свидетельствовать о неэквивалентности центров роста цепи и метанирования.

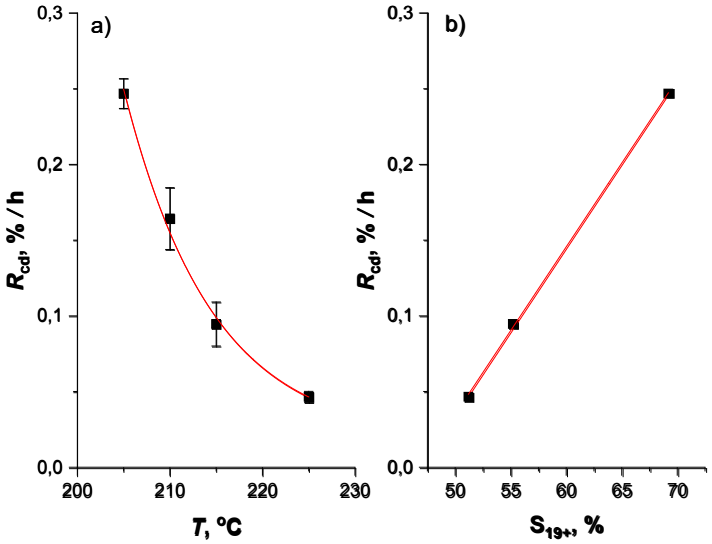



*Рис. 1. Зависимость скорости дезактивации $R_{cd}$ от a) температуры и b) селективности по воскам $S_{19+}$. 6,0 МПа, ОСГ 1000 $ч^{-1}$, $H_2/CO$ 1,85, рециркуляция газа $К_ц$ 2,2.*

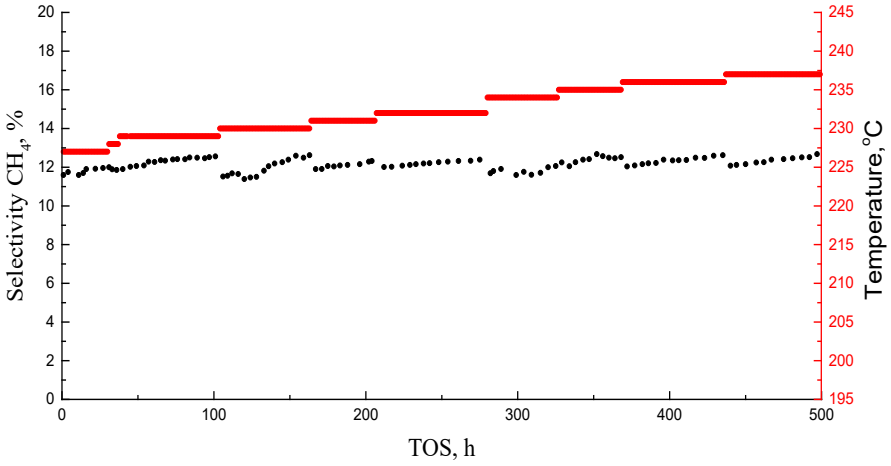



*Рис. 2. Изменение селективности по $CH_4$ с TOS и ростом температуры.*

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 2019-0990 и РФФИ, проект № 20-33-90155\20 «Аспиранты».

**Литература:**

[1] M.E. Dry // Catal. Today 71 (2002) 227.
[2] C.H. Bartholomew, R.J. Farrauto, Fundamentals of Industrial Catalytic Processes, New Jersey: Wiley, 2006, 2nd Ed.
[3] A. de Klerk, E. Furimsky, Catalysis in the Refining of Fischer-Tropsch Syncrude, RSC Catalysis Series, No. 4, Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 2010.
[4] B. Todic, L. Nowicki, N. Nikacevic, D.B. Bukur // Catal. Today 261 (2016) 28.
[5] E. Rytter, N.E. Tsakoumis, A. Holmen // Catal. Today 261 (2016) 3.
[6] A.P. Savost'yanov, R.E. Yakovenko, S.I. Sulima, V.G. Bakun, G.B. Narochnyi, V.M. Chernyshev, S.A. Mitchenko // Catal. Today, 279 (2017) 107.
[7] Savost'yanov A. P., Yakovenko R. E., Narochniy G. B., Sulima S. I., Bakun V. G., Soromotin V. N., MItchenko S. A. // Catalysis Communications. -- 2017. -- V. 99. -- P. 25-29.

# УД-IV-19
# Методы машинного обучения для решения обратных задач химической кинетики: Случайный лес

Еникеева Л.В.[1,2], Губайдуллин И.М.[2,3]
*1 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*
*2 – Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия*
*3 – Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа, Россия*
*leniza.enikeeva@yandex.ru*

Данная работа продолжает цикл работ, посвященных изучению реакций низкотемпературной паровой конверсии углеводородов [1-2], а также реакции предварительного риформинга пропана на Ni-катализаторах [3-4] различными стохастическими методами [5]. Кроме того, работа дополнена двумя важными объектами исследования − процессом сернокислотного алкилирования изобутана олефинами, а также процессом синтеза метил-трет-бутилового эфира. Все эти химические процессы представляют собой сложные каталитические реакции, состоящие из более чем одной стадии. Для оптимального управления процессами необходимо разрабатывать их кинетические модели, решая при этом обратную задачу химической кинетики. Для достижения этой цели методы машинного обучения могут стать хорошей альтернативой классическим методам.

Сегодня прогнозирование с использованием методов машинного обучения становится все более популярным. В данной работе предпринята попытка использовать один из методов машинного обучения − метод случайных лесов. Этот метод хорошо зарекомендовал себя в различных задачах из других областей науки и техники. В широком смысле машинное обучение – это практика построения моделей на основе данных. В том, что мы могли бы назвать построением классической модели, мы в значительной степени полагаемся на физическое понимание и принципы; например, законы сохранения или идеи из термодинамики или квантовой химии для получения математических формул с параметрами, которые могут быть подобраны (с помощью линейной или нелинейной регрессии) для воспроизведения (обычно экспериментальных) данных. Машинное обучение использует другой подход к разработке моделей, полагаясь на гибкие и часто нелинейные модели, которые обучаются на основе справочных данных для вывода желаемой информации. Цель данной работы – проверить, будет ли разработанная модель (комбинация деревьев) иметь ту же точность, что и модели, построенные на основе физико-химических и математических законов, а также сократится ли время расчета.

Данная работа посвящена применению метода случайного леса для моделирования сложного каталитического процесса. Метод случайных лесов был разработан Брейманом в работе [6] как комбинация деревьев решений. Результат ансамблевого прогнозирования, заданный лесом, получается как комбинация результатов отдельных деревьев. Математическая модель приведена ниже:

$$Kd = \frac{1}{N_{trees}} \sum_{i=1}^{Ntrees} Y_i(x),$$

где $N_{trees}$ – количество деревьев решений, используемых в случайном лесу, $Y_i(x)$ – результат оценки дерева решений, $x$ – входной вектор модели, а $K_d$ – выходной сигнал модели.

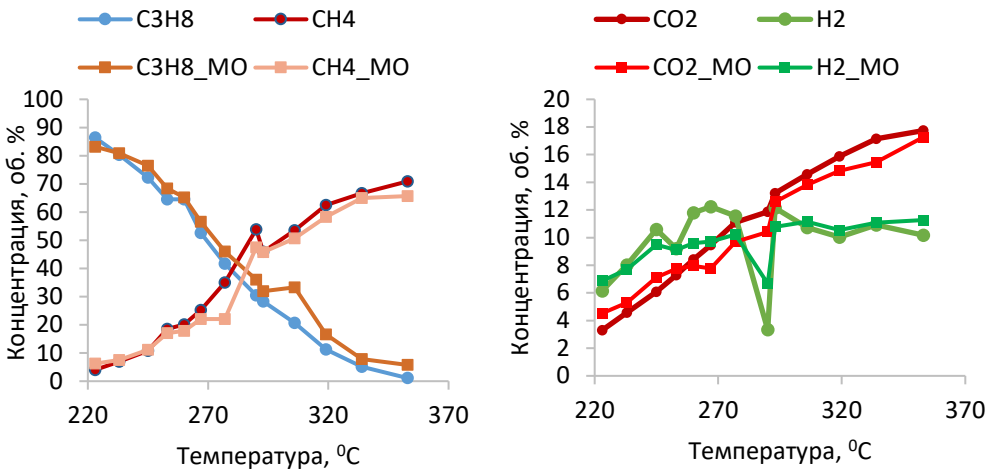



*Рис. 1. Сравнение модели случайного леса с экспериментальными данными ("МО" – машинное обучение)*

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 19-37-60014 и гранта РНФ, проект № 21-71-20047.

**Литература:**

[1] Усков С.И., Еникеева Л.В., Потемкин Д.И., Беляев В.Д., Снытников П.В., Губайдуллин И.М., Кириллов В.А., Собянин В.А. // Катализ в промышленности. 2017. Т. 17, № 1. С. 11-17.
[2] Uskov S.I., Enikeeva L.V., Potemkin D.I., Belyaev V.D., Snytnikov P.V., Gubaidullin I.M., Kirillov V.A., Sobyanin V.A. // Catalysis in Industry. 2017. V. 9. No. 2. P. 104–109.
[3] Uskov, S.I., Potemkin, D.I., Enikeeva, L.V., Snytnikov, P.V., Gubaydullin, I.M., Sobyanin, V.A. // Energies. 2020. V. 13, 3393.
[4] Uskov S.I., Potemkin D.I., Kamboj N., Snytnikov P.V., Pakharukova V.P., Enikeeva L.V., Gubaydullin I.M., Hussainova I. // Materials Letters. 2019. V. 257. 126741.
[5] Enikeeva, L.V., Potemkin, D. I., Uskov, S. I., Snytnikov, P. V., Enikeev, M. R., Gubaydullin, I. M. // Reac Kinet Mech Cat. 2021. V. 132(1). P 111-122.
[6] Breiman L. Random Forests. Machine Learning. 2001. 45. P. 5–32.

# УД-IV-20
# Ансамблевые методы машинного обучения для прогнозирования активности и селективности катализаторов

Белопухов Е.А., Калашников И.М., Шмыглева А.К., Белоусова Ж.А., Белый А.С.
*Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН, Омск, Россия*
*eugebel@ihcp.ru*

Гидроизомеризация бензолсодержащих бензиновых фракций – это процесс, позволяющий снизить содержание в автомобильном бензине бензола, который является сильным канцерогеном, и, при этом, сохранить октановое число товарного продукта.

Коллективом авторов ЦНХТ ИК СО РАН разработан эффективный катализатор гидроизомеризации на основе платины и цеолитсодержащего носителя [1, 2]. За 10 лет исследований было накоплено большое количество данных по химическому составу и физико-химическим характеристикам катализаторов, условиям их активации, условиям их испытаний, по сырью и прочим параметрам процесса. Активность и селективность катализаторов зависит от всех вышеназванных параметров и на основе накопленных эмпирических данных можно прогнозировать характер работы катализатора. Задачи с многопараметрическим зависимостями хорошо решаются применением современных методов машинного обучения, алгоритмы которых легко обращаются с данными любой размерности.

Настоящая работа посвящена построению моделей для прогнозирования активности и селективности катализаторов $Pt/Al_2O_3$–цеолит в реакции гидроизомеризации смеси бензол/гептан. Для построения прогнозов используются ансамблевые модели по методам случайного леса, беггинга и бустинга. При построении модели в качестве независимых переменных-предикторов использовали состав катализаторов, условия активации и условия каталитических испытаний. Модель написана на языке Python с применением библиотек scikit-learn и pandas. Построенные модели хорошо согласуются с экспериментальными данными контрольных выборок.

Модель может быть использована для выбора рецептуры приготовления катализатора в зависимости от состава сырья и условий эксплуатации.

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

**Литература:**

[1] Белопухов Е.А., Белый А.С., Смоликов М.Д. и др. // Катализ в промышленности. 2012. Т. 3. С. 37-43.
[2] Калашников, И. М., Белопухов, Е. А., Смоликов, М. Д. и др. // Известия Академии Наук. Серия Химическая. 2020. № 9. С. 1709-1713.

# УД-IV-21
# Прогностическое моделирование явлений тепломассопереноса на зерне катализатора процесса депарафинизации атмосферных газойлей

Иванчина Э.Д., Белинская Н.С., Быкова В.В.
*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия*
*ied@tpu.ru*

Катализаторы имеют определяющее значение в различных отраслях химической промышленности: свыше 90 % всех процессов являются каталитическими. Разработка новых и повышение эффективности эксплуатации действующих каталитических процессов является ключевым фактором в решении проблем, связанных с увеличением выхода и улучшением качества продукции. Однако на разных этапах жизненного цикла катализатора возникает задача определения его каталитических свойств и причин дезактивации. Совершенствование существующих и разработка новых катализаторов и каталитических процессов, определяется, в первую очередь, достоверностью и полнотой информации об их функционировании в промышленных условиях. Промышленные гетерогенные катализаторы представляют собой зерна с развитой внутренней поверхностью, площадь которой может составлять сотни квадратных метров на грамм катализатора. Поэтому реакция преимущественно протекает на внутренней поверхности в порах, в связи с чем каталитические процессы осложняются явлениями тепло- и массопереноса. Реагирующие вещества должны переноситься из реакционной смеси к наружной поверхности зерен и далее, в поры, а продукты реакции – в обратном направлении. При этом тепловой поток проходит из центра зерна к поверхности при протекании экзотермических реакций и в обратном направлении при эндотермических реакциях. В процессе депарафинизации атмосферных газойлей протекают как целевые реакции изомеризации и гидрокрекинга н-алканов, так и побочные реакции коксообразования. Математическая модель представляет собой систему дифференциальных уравнений материального и теплового балансов превращения углеводородов фракции 240-420 $^{o}$C и позволяет прогнозировать дезактивацию катализатора коксом, который отлагается как на поверхности пористых гранул, так и на внутренней поверхности зерен [1]. Математическая модель, адекватно описывающая промышленный процесс, позволяет получить детальное представление о скорости отложения кокса от активного центра к порам. Модель применена для исследования дезактивации коксованием катализатора при различных соотношениях радиуса гранулы к радиусу поры и степени использования зерна катализатора. При этом процесс дезактивации разделен на две стадии, когда существуют диффузионное ограничение и закупорка пор, а также образование кокса на более поздней стадии, когда образование кокса гораздо сильнее, чем кокса, образующегося на ранней стадии. Температура, давление и углеводородный состав сырья влияют на скорость протекания как реакций коксообразования, так и на скорость целевых реакций.

Froment G.F. [2] классифицировал явления дезактивации катализатора, связанные с осаждением кокса, на три уровня: микроуровень, мезоуровень и макроуровень. На микроуровне или уровне активных центров кокс покрывает активные центры и изолирует их

от реагентов. На этом уровне важно знать направление протекания целевых и побочных реакций. На мезоуровне или уровне гранул кокс сужает и блокирует поры, что приводит к уменьшению активных центров и снижению скорости как целевых реакций, так и реакций коксообразования, и повышению диффузионного сопротивления. Следовательно, на этом уровне необходимо учитывать влияние размера гранулы и радиуса поры на скорость коксообразования и дезактивацию катализатора. На макроуровне или уровне реактора – процессы тепло- и массопереноса на коксообразование и дезактивацию катализаторов. Для реакций дегидрирования, изомеризации и гидрокрекинга парафинов, полимеризации ароматики широко исследованы процессы коксования и дезактивации на уровне активного центра и реактора. Однако до сих пор не проводились исследования коксования и дезактивации на уровне частиц или мезо-уровне в процессе депарафинизации парафинов фракций атмосферного газойля, хотя знание этого важно для прогнозирования режимов работы промышленного реактора при изменении углеводородного состава перерабатываемого сырья и активности катализатора. Процесс коксования и дезактивации в частице катализатора очень сложен и распределение кокса в значительной степени определяются структурой пор в грануле и условиями реакций.

Процесс депарафинизации протекает на катализаторах с высокоразвитой поверхностью. В узких порах катализатора вероятность столкновения молекул со стенкой более высокая, чем вероятность столкновения молекул между собой. Для цеолитного катализатора процесса депарафинизации со средним радиусом пор 55 нм характерна Кнудсеновская диффузия. Характеристики катализатора процесса депарафинизации приведены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристика промышленного катализатора процесса депарафинизации

| Параметр катализатора | Значение |
|---|---|
| Доля свободного объема θ | 0,7 |
| Радиус поры зерна *r*, м | $0{,}55 \cdot 10^{-9}$ |
| Радиус гранулы *R*, м | 0,00125 |
| Насыпная плотность, *ρ*, кг/м$^3$ | 650 |
| Удельная поверхность, $S_{уд}$, м$^2$/г | 320 |

На основе представленных характеристик катализатора рассчитаны значения модуля Тиле, который численно характеризует диффузионные осложнения.

В этой работе впервые предложена прогностическая модель для описания диффузии, реакции, коксования и дезактивации процессов в частице катализатора для условий промышленной эксплуатации реактора депарафинизации парафинов газойлевых фракций. С помощью этой модели получены зависимости скорости реакций дегидрирования, изомеризации, гидрокрекинга и коксообразования в зависимости от соотношения радиусов гранулы и поры.

**Литература:**

[1] Belinskaya N.S., Lutsenko A.S., Mauzhigunova E.N., Afanaseva D.A., Ivanchina E.D., Ivashkina E.N. // Catal. Today. 2021. In Press.
[2] Froment G.F. // Appl Catal Gen. 2001. Vol. 212. P. 117-128.

# УД-IV-22
# Разработка математической модели гетерогенного каталитического процесса каталитического крекинга

Назарова Г.Ю.[1], Ивашкина Е.Н.[1], Иванчина Э.Д.[1], Воробьев А.[2]
*1 – Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия*
*2 – Саутгемптонский университет, Саутгемптон, Великобритания*
*silko@tpu.ru*

На сегодняшний день, особая роль в нефтепереработке отведена каталитическим процессам, а также вопросам разработки отечественных высокоэффективных катализаторов переработки тяжелых нефтяных фракций. Вследствие протекания реакций коксообразования возможна частичная или полная дезактивация катализатора коксом с закупоркой пор, что приводит к существенной потере активности катализатора. Для прогнозирования степени дезактивации катализатора в зависимости от различных факторов необходим учет при моделировании промежуточных стадий гетерогенного каталитического процесса и характеристик пористой структуры катализатора [1].

Целью работы является разработка математической модели, учитывающей стадий гетерогенного каталитического процесса каталитического крекинга вакуумного дистиллята для прогнозирования процесса дезактивации коксом в поре катализатора.

Выполненные ранее комплексные экспериментальные исследования процесса каталитического крекинга позволили сформировать схему превращений углеводородов в процессе каталитического крекинга, которая учитывает превращения групп углеводородов сырья в углеводороды бензина, пропан-пропиленовую, бутан-бутиленовую фракции и кокса, для возможности учета степени дезактивации катализатора по высоте реакционного аппарата [2].

С участием компонентов рассмотрены гетерогенные каталитические реакции на поверхности твердого катализатора. Для моно- и бимолекулярных реакций, скорость определена в соответствии с механизмом Лэнгмюра-Хиншельвуда (на примере реакций крекинга алканов, диенового синтеза и конденсации). Реагенты адсорбируются на поверхности катализатора с установлением адсорбционно-десорбционного равновесия. В реакциях крекинга и диенового синтеза, принято, что продукты реакции не тормозят процесс и мгновенно десорбируются с поверхности катализатора. Напротив, в реакциях конденсации продукт реакции (кокс) прочно адсорбируется на катализаторе относительно величины адсорбции других компонентов и тормозит реакцию. Такой подход позволяет оценить снижение активности катализатора вследствие адсорбции кокса на его поверхности. Выражение для скоростей реакций:

$$R_1 = \frac{k_1 K_{a_{(\text{Алканы}C_{13}-C_{40})_{\text{гф}}}} C_{(\text{Алканы}C_{13}-C_{40})_{\text{гф}}} C_{0_{\text{пв}}}}{1 + K_{a_{(\text{Алканы}C_{13}-C_{40})_{\text{гф}}}} C_{(\text{Алканы}C_{13}-C_{40})_{\text{гф}}}};$$

$$R_{13} = \frac{k_{13} K_{a(C_3H_6)_{гф}} K_{a(НУ_{C_5-C_{11}})_{гф}} C_{(C_3H_6)_{гф}} C_{(НУ_{C_5-C_{11}})_{гф}} C^2_{0_{пв}}}{(1 + K_{a(C_3H_6)_{гф}} C_{(C_3H_6)_{гф}} + K_{a(НУ_{C_5-C_{11}})_{гф}} C_{(НУ_{C_5-C_{11}})_{пв}})^2};$$

$$R_{18} = \frac{k_{18} K_{a(Смолы)_{гф}} K_{a(АУ_{C_6-C_{12}})_{гф}} C_{(Смолы)_{гф}} C_{(АУ_{C_6-C_{12}})_{гф}} C^2_{0_{пв}} C^2_{св}}{(K_{a(КОКС)_{гф}} C_{(КОКС)_{гф}})^2};$$

где k – константа скорости реакции, $C^0_{пв}$ – полное количество активных центров на единицу площади поверхности, Ка – константа адсорбционного равновесия, $C_{iгф}$ – концентрация вещества в газовой фазе, $C^2_{св}$ – концентрация свободных активных центров.

Уравнение с учетом диффузии в соответствии с законом Фика и скорости реакции для компонента:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{\partial J_i}{\partial l} + \frac{2 r_0 R_i}{r_0^2}$$

$$J_i = -D_{i,e} \frac{dC_i}{dl}$$

где $C_i$ – концентрация компонента, l и r –длина и радиус поры, $J_i$ –ионный поток компонента, $R_i$ – скорость реакции в единице площади поверхности поры.

Расчет радиуса поры определяем в зависимости от концентрации кокса. Если радиус меньше молекулярного радиуса реагентов, происходит закупорка пор коксом.

$$r = \sqrt{r^2 - 2 C_{кокс} r_0 / \rho_c}$$

Согласно результатам термопрограммируемой десорбции аммиака, величина концентрации кислотных центров составила 186 мкмоль/г, характеристики пористой структуры катализатора методом БЭТ представлены в таблице 1. Для определения константы равновесия процесса адсорбции проводятся исследования с применением квантово-химических методов расчета в программе Gaussian.

Таблица 1. Характеристики пористой структуры регенерированного катализатора

| Удельная поверхность, $м^2/г$ | Суммарный объем пор, $см^3/г$ | Средний размер пор, нм |
|---|---|---|
| 132,4 | 0,33 | 9,9 |

Учет при моделировании стадий гетерогенного каталитического процесса обеспечивает чувствительность модели к характеристикам катализатора и позволяет прогнозировать степень дезактивации катализатора в зависимости от структуры и размера пор.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 21-53-10004.

**Литература:**

[1] Guanghua Ye, Haizhi Wang, Xuezhi Duan, Zhijun Sui, Xinggui Zhou, Marc-Olivier Coppens, Weikang Yuan // Reaction Engineering, Kinetics and Catalysis. 2019. Vol. 65. №1. С. 140-150.
[2] Chuzlov V.A., Nazarova G.Yu., Ivanchina E.D. [et al.] // Fuel Processing Technology. 2019. Vol. 196. [106139, 13 p.].

# УД-IV-23
# Причины интенсификации углекислотной конверсии в мембранном реакторе

Гаврилова Н.Н., Губин С.А., Мячина М.А., Сапунов В.Н., Скудин В.В.
*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия*
*skudin@muctr.ru*

Термин «интенсификация процессов» является достаточно общим и имеет множество толкований. В обзоре [1] подробно рассмотрены различные концепции интенсификации каталитических процессов в мембранных реакторах. Интерес исследователей мембранного катализа несомненно обусловлен способностью мембран оказывать влияние на массообменные стадии каталитического акта и принципиальной возможностью изменять термодинамические параметры обратимых каталитических реакций. Традиционный реактор со стационарным слоем катализатора в качестве эталона сравнения достаточно часто встречается в мембранном катализе. Однако, сопоставление скоростей одной и той же реакции в традиционном и мембранном реакторах исследователи выбирают крайне редко, хотя в катализе такое сравнение является классикой.

Устройство мембранных реакторов можно представить двумя группами устройств, отличающимися размещением мембраны и катализатора в реакционном пространстве. Любая мембрана делит это пространство на две части, а катализатор может размещаться в любой из этих частей в виде слоя элементов разной формы или непосредственно на мембране. Мембрану с нанесенным активным веществом называют каталитической или мембранным катализатором.

При выборе эталона сравнения для мембранного катализатора между массивным катализатором, состоящим только из активного компонента и нанесенным, приготовленным диспергированием (дроблением) мембраны, содержащей активный компонент, почти всегда возникает некоторая неопределенность.

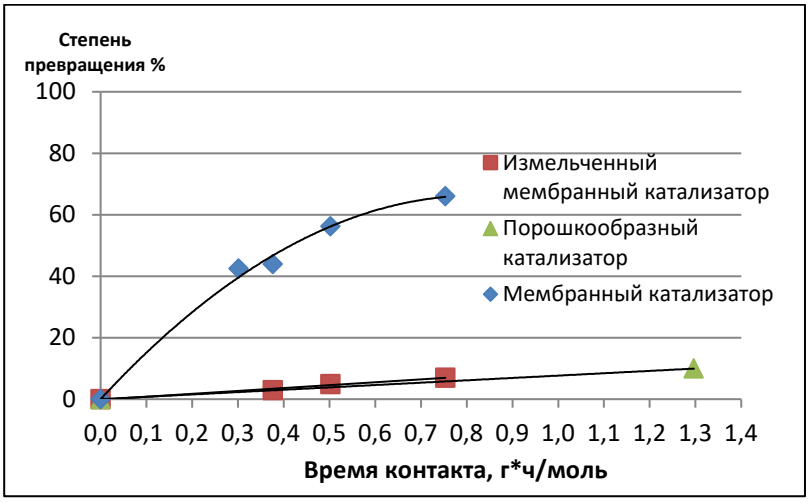



*Рис.1. Изменения степени превращения метана в процессе УКМ от времени контакта в обычном реакторе при 900°С на мембранном, раздробленном мембранном катализаторах и порошкообразном карбиде вольфрама [2].*

Поэтому на рис. 1 для зависимости степени превращения метана от условного времени контакта в мембранном реакторе приведены в качестве эталонов сравнения и

порошкообразный катализатор (WC), и раздробленный мембранный катализатор с активным слоем, сформированным из карбида вольфрама.

Мерой интенсификации углекислотной конверсии метана (УКМ) может служить соотношение времен контакта для традиционных катализаторов (измельченного мембранного и порошка WC) к времени контакта на мембранном катализаторе. На рисунке видно, что время контакта в реакторе с мембранным катализатором в режиме принудительного транспорта на порядок меньше, чем в реакторе с традиционными катализаторами такого же состава. Аналогичные зависимости можно найти в работах других научных групп. Таким же индикатором интенсификации может служить отношение соответствующих констант скоростей.

Гипотеза, объясняющая столь существенное ускорение УКМ, основана на сопряжении явлений массопереноса в поровой структуре мембранного катализатора и химической реакции, которые происходят в условиях неизотермической диффузии Кнудсена. Это сопряжение обеспечивается тем, что в условиях реакции с большим тепловым эффектом на стенках каналов поровой структуры мембранного катализатора возникает градиент температур. В порах мембранного катализатора этот градиент является движущей силой, генерирующей в приповерхностном газовом слое в каналах поровой структуры явление теплового скольжения. Это явление наблюдается в условиях разреженных газов и характеризуется переносом молекул газа из области низкой температуры и давления в область с более высокими значения этих параметров. В итоге такого переноса вещества в каналах поровой структуры возникает разность давлений, которая генерирует поток газа по оси, направленный навстречу потоку теплового скольжения. Оба этих потока подчиняются разным физическим законам движения (законам разреженных газов и законам сплошной среды) и в стационарных условиях каталитического процесса в реакторе с мембранным катализатором образуют циркуляционный контур, способствующий интенсификации массообмена (в частности, увеличению потока реагентов к каталитической поверхности). За время пребывания газовой смеси в реакционном пространстве метан может проконтактировать несколько десятков раз со слоем катализатора.

Предлагаемая гипотеза хорошо объясняет эффекты, наблюдаемые в реакторах с мембранным катализатором, например такие, как режим контактора с диффузионным транспортом реагентов, или режим дистрибьютора. Кроме того, в углекислотной конверсии метана гипотеза позволяет более обоснованно выбрать реакции промежуточных стадий при формировании кинетической модели процесса.

**Литература:**

[1] Westermann, T. Melin Flow-through catalytic membrane reactors—Principles and applications/ Chemical Engineering and Processing 48 (2009) 17–28

[2] Gavrilova N.N., Sapunov V.N., Skudin V.V. Intensification of dry reforming of methane on membrane catalyst. / Chemical Engineering Journal 374 (2019) 983–991

## УД-IV-24

# Из опыта промышленной реализации разработок. Взаимодействие с производителем и потребителем катализаторов

Ламберов А.А.[1], Храпов Д.В.[2], Кубарев А.П.[2], Ведерников О.С.[3], Клейменов А.В.[3], Резниченко И.Д.[3], Андреева А.В.[3]

*1 – Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова КФУ, Казань, Россия*

*2 – АО «Газпромнефть-ОНПЗ», Омск, Россия*

*3 – ПАО «Газпром нефть», Санкт-Петербург, Россия*

*lamberov@list.ru*

Лаборатория промышленной химии КФУ имеет достаточный опыт промышленного внедрения и эксплуатации разработанных катализаторов, которым мы хотели бы поделиться с нашими коллегами.

Значительная часть разработанных катализаторов представляет собой пропитные системы на активном оксиде алюминия. Чтобы избежать ошибок при выборе носителя лучше проводить разработку на промышленных продуктах отечественного или импортного производства, которые предварительно должны быть описаны самым детальным образом, что позволит избежать ошибок при масштабировании. Воспроизводимость качественных продуктов отечественных промышленных гидроксидов (особенно фазового состава) оставляет желать лучшего. Как правило, производители тщательно оберегают все ноу-хау и тонкости получения носителя и на производство вас не допустят.

Поэтому, вы должны знать и понимать основные факторы технологии, определяющие эти характеристики и быть готовым выдать рекомендации по доработке носителя (катализатора) до требуемой кондиции. Например, увеличить скорость, pH смешения реагентов, провести дополнительное провяливание и т.д.

Если в процессе промышленной эксплуатации вашего катализатора возникли проблемы (падение активности, растрескивание гранул) нужно понять почему это произошло и быть готовым внести в технологию соответствующие изменения.

Взаимодействие с потребителем протекает в несколько ином ключе. Здесь ваша задача – проследить, чтобы все этапы загрузки и вывода катализатора на рабочий режим были выполнены в полном объеме в соответствии с планом опытно-промышленных испытаний. Вы должны быть уверены, что все узлы реактора функционируют должным образом (происходит эффективное смешивание реагентов, соблюдаются температурные поля, функционируют термопары и т.д). Все это достигается на предварительной стадии обследования реактора, а вслучае необходимости разрабатывается математическая модель, на основании которой проводится его модернизация.

Огромную помощь в работе нам оказывали техническое управление и научно-технологический центр ПАО «Нижнекамскнефтехим», за что мы им признательны и благодарны.

## УД-IV-25
## Катализаторы создаются для химических технологий?

Шабуня С.И., Минкина В.Г., Калинин В.И.
*Институт тепло- и массообмена НАН Беларуси, Минск, Беларусь*
*stas@itmo.by*

Вопрос, вынесенный в название доклада, отражает наше желание обратить внимание на отдаленность «фундаментальной» направленности исследований катализаторов от конечной цели – использования их в технологическом процессе.

Как правило, работы, посвященные катализаторам, содержат большой объем разной информации, связанной с процедурами изготовления катализатора и свойствами поверхности [1, 2]. Такая информация полезна для изготовителей катализатора, однако для разработки реакторов технологического процесса требуется другая информация, а именно, кинетическое описание каталитического процесса при разных температурах и концентрациях компонент. Тестирование катализаторов проводится по схеме, какой более активный тот и лучше. Такой подход можно оправдать для одноразовых катализаторов, но и тогда следует учитывать их цену. В каждой реальной технологии есть характерные времена, которые определяют требования к катализатору, т.е. к уровню его активности, превышать этот уровень нет смысла. С другой стороны, для каталитического процесса существует ряд фундаментальных вопросов. Какие частицы раствора адсорбируются на созданном катализаторе? Между какими частицами происходит взаимодействие? Какая часть процесса протекает гетерогенно, а какая гомогенно? Такая информация необходима при разработке кинетики протекающих процессов.

Технологические требования к катализатору, кроме минимально необходимого уровня активности, включают геометрические характеристики, диапазон рабочих температур, давлений, концентраций, механическую прочность, старение и т.п. Соответственно и кинетическая модель каталитического процесса должна работать в этих диапазонах температур, давлений и концентраций. При необходимости разработать реактор, из литературы можно извлечь только качественную информацию. Далее надо наладить изготовление выбранных катализаторов, и проводить их исследование, в духе технологических требований. В докладе обсуждаются методики проведения кинетических экспериментов и обработки данных с целью создания «эмпирической кинетики».

Предметом исследований был дисперсный катализатор $Co/TiO_2$ для гидролиза водных растворов борогидрида натрия ($NaBH_4$), разработанный для генератора водорода в автономном зарядном устройстве.

При проведении таких экспериментов необходимо учитывать ряд обстоятельств. Обязательное условие – это существенное превышение каталитической генерации водорода над гомогенной. Причем выполнять это условие надо при минимальном количестве катализатора, чтобы снизить тепловыделение и тем самым упростить реализацию изотермических условий. Определение кинетических характеристик катализатора возможно только в случае, если скорость процесса ограничивают гетерогенные реакции, а не диффузия

реагентов к поверхности. Это требование принципиальное, поскольку если катализатор работает в диффузионном режиме, то экспериментальные данные характеризуют процессы диффузии и конвекции в экспериментальном реакторе, но не свойства катализатора.

Для правильной обработки экспериментальных данных важно определить порядок гетерогенной реакции. Определение порядка реакции по виду функции $M_t$ - скорости производства водорода - допустимо в случае, когда она близка к константе, т.е. реализуется кинетический режим нулевого порядка. Если же функция $M_t$ убывающая, то это может быть и признаком кинетического режима первого порядка, и результатом работы катализатора в диффузионном режиме, хотя реальная кинетика процесса имеет нулевой порядок. Только в первом случае обработка экспериментальных данных по модели первого порядка имеет смысл, и может дать оценки кинетических констант такого катализатора.

Серия кинетических экспериментов с катализатором $Co/TiO_2$, использованная для настройки «эмпирической кинетики» включала 15 экспериментов – с тремя концентрациями $NaBH_4$ (0.25, 1.0 и 4.0 моль/кг) при пяти температурах 20, 30, 40, 50 и 60 °C. На рис.1 представлены графики функции $M_t$ в зависимости от степени превращения $\xi$, собранные в группы с постоянной концентрацией раствора.

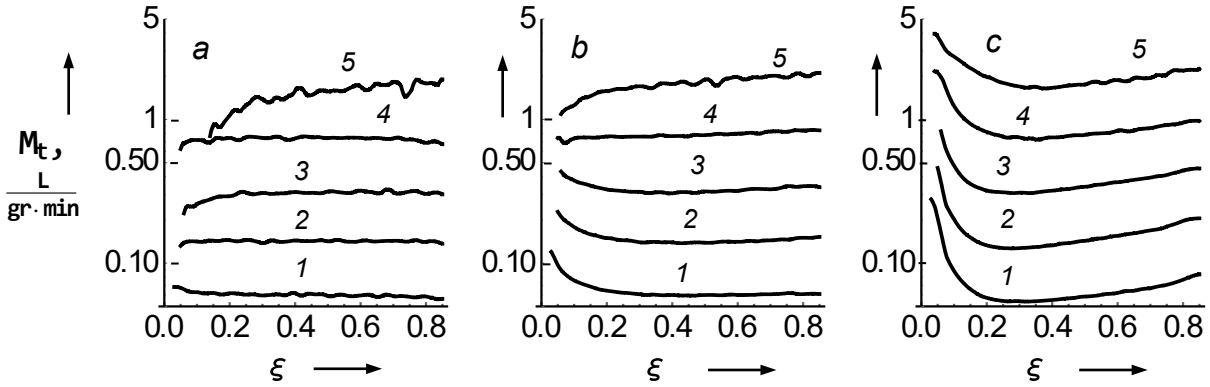



*Рис. 1. Скорости производства водорода для растворов $NaBH_4$ при разных концентрациях: 0.25 моль/кг (a), 1.0 (b), 4.0 (c) и температурах: 20 °C (1), 30 °C (2), 40 °C (3), 50 °C (4), 60 °C (5)*

Для растворов 0.25 моль/кг $NaBH_4$ скорости производства водорода почти постоянны и можно определить энергию активации для модели Аррениуса ~ 64 кДж/моль. С ростом концентрации проявляются отклонения от модели нулевого порядка. Особенно ярко они видны для растворов 4.0 моль/кг $NaBH_4$. Начальный участок примерно до $\xi = 0.3$ протекает быстрее и похож на процесс первого порядка, а конечная фаза гидролиза вообще идет с ускорением.

В докладе обсуждаются гипотезы для объяснения такого хода гидролиза, и приводится «эмпирическая кинетика», являющаяся коррекцией кинетики нулевого порядка.

**Благодарности:** Авторы выражают благодарность сотрудникам ТОВВ Университета экономики и технологии (Турция) N. Sankir и C. Altaf за предоставленный катализатор. Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ, проект № Т19ТЮБ–004.

**Литература:**

[1] Brack P., Dann S.E., Wijayantha K.G. // Energy Science & Engineering. 2015. Vol. 3. P. 174–188.
[2] Demirci U.B. // Int. J. of Hydrogen Energy. 2015. Vol. 40. P. 2673–2691.

# УД-IV-26
# Эволюция алюмохромовых катализаторов дегидрирования изобутана в кипящем слое. Серия КДИ

Егорова С.Р, Ламберов А.А.
*Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия*
*Segorova@rambler.ru*

Производство катализаторов алюмохромовых катализаторов дегидрирования изобутана в изобутилен является наиболее крупнотоннажным. ПАО «Нижнекамскнефтехим» эксплуатирует до 2800 т в год пропиточного катализатора марки КДИ-М, получаемого нанесением на бемитный носитель активных компонентов. Разработана технология получения микросферического носителя путем последовательных стадий термического разложения агломератов гиббсита и гидротермальной обработки полученных продуктов, позволяющий направленно регулировать фазовый состав, структурные и физико-механические характеристики бемитных носителей и алюмохромовых катализаторов на их основе. Разработанные микросферические бемитные и алюмооксидные носители обладают высокой механической прочностью, термической стабильностью, низкой абразивной активностью и низкой кислотностью поверхности. Разработанные микросферические алюмохромовые катализаторы кипящего слоя (дегидрирования изобутана, изопентана) на их основе обеспечивают результатам промышленной эксплуатации катализатор показывает высокую активность и селективность, пониженный расход на тонну получаемых олефинов в процессах дегидрирования изобутана и изопентана.

Освоены технологии получения микросферического бемитного носителя и катализаторов серии КДИ (КДИ, КДИ-М, КДИ-М1) дегидрирования изобутана и изопентана. Технология катализатора марки КДИ (ТУ 2173-075-00206457-2007) мощностью 1000 тонн/год освоена на АО «Химический завод им. Л.Я. Карпова» (г. Менделеевск). Технология катализатора марки КДИ-М (ТУ 217341-001-02066730-2014) мощностью 2800 тонн/год реализована на ПАО «Нижнекамскнефтехим» (г. Нижнекамск). По результатам исследования причин дезактивации катализатора в процессе эксплуатации разработан новый модифицированный катализатор марки КДИ-М1 с пониженным содержанием хрома. Большая активность и селективность катализатора достигается стабилизацией высокоактивных фаз аморфного $Cr_2O_3$ и полихроматов в пространстве между кристаллами $\alpha$-$Cr_2O_3$ (таблица 1).

Таблица 1. Сравнительные каталитические показатели в реакции дегидрирования изобутана в изобутилен в кипящем слое алюмохромового катализатора ($V_{кат}$=100 см$^3$, $T_{дег}$=570 °С)

| Показатели | КДИ | КДИ-М | КДИМ-1 |
|---|---|---|---|
| Активность, % | 47 | 48 | 51 |
| Селективность, % | 86 | 88 | 89 |
| Устойчивость к истиранию, % | 85 | 89 | 78 |

## КС-1

# Внутрипластовое деструктивное гидрирование смолисто-асфальтеновых веществ высоковязкой нефти в присутствии соединений переходных металлов в гидротермальных условиях

Вахин А.В.[1], Мухаматдинов И.И.[1], Ситнов С.А.[1], Шарифуллин А.В.[2], Нургалиев Д.К.[1]
*1 – Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия*
*2 – Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия*
*vahin-a_v@mail.ru*

Актуальной задачей является освоение месторождений высоковязкой нефти, низкая подвижность которой обусловлена значительным содержанием высококонденсированных соединений - асфальтенов и смол. Перспективно применение катализаторов, интенсифицирующих протекание реакций гидрирования, гидрогенолиза, гидролиза и крекинга смол и асфальтенов непосредственно в пористой среде породы-коллектора. Частичная конверсия наиболее высокомолекулярных компонентов тяжелой нефти в пласте обеспечивает снижение негативного воздействия на окружающую среду. В наибольшей степени проработанности является способ доставки каталитической системы в пласт путем закачки нефтерастворимых прекурсоров на основе переходных металлов (железо, медь, кобальт, никель и др.), из которых in situ формируется активная форма катализатора [1-2]. Природа металла обуславливает различную направленность и интенсивность каталитических превращений высокомолекулярных компонентов нефти [3-5]. Учитывая различную стоимость и доступность каталитически активных металлов необходимо создание композиционных каталитических систем и создание принципов их формулирования применительно к конкретному месторождению, характеризующемуся определенным составом нефти и параметрами породы-коллектора.

Показано, что при паротепловом воздействии на коллектор высоковязкой нефти соединения переходных металлов интенсифицируют в основном процессы деструкции наименее устойчивых связей углерод–гетероатом, а также связей углерод–углерод с открытием нафталинового кольца. Также происходит отрыв периферийных фрагментов от смол и асфальтенов с образованием алифатических и ароматических углеводородов, гетероатомных соединений, бензольных смол, что приводит к изменениям элементного, группового и фракционного составов нефти. Экспериментальное изучение влияния гидротермальных процессов на асфальтены нефтей разных типов подтвердило факт их деструкции с отрывом алкильных заместителей, что позволило рассматривать эти высокомолекулярные соединения в качестве потенциального источника легких углеводородов. В результате химической конверсии смол и асфальтенов и внутрипластовой генерации легких углеводородов вязкость нефти необратимо снижается, что повышает коэффициент нефтеотдачи. На рис. 1 приведен механизм формирования активной формы катализатора.

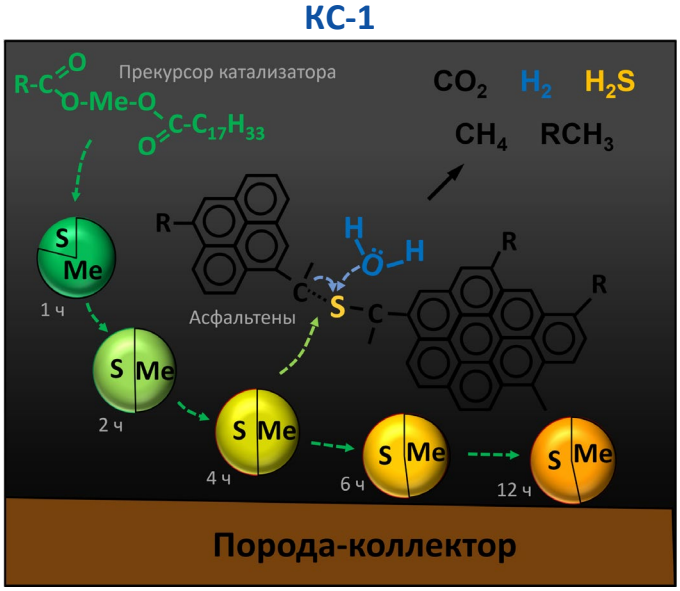



*Рис. 1. Механизм формирования активной формы катализатора*

Функционирование катализатора начинается после разложения нефтерастворимого прекурсора с образованием активной формы, состоящей из различных сульфидов соответствующих переходных металлов. Согласно СЭМ катализатор представляет собой нанодисперсные частицы размером ≈ 80-100 нм. Существенного влияния продолжительности эксперимента на дисперсность частиц не зафиксировано.

Состав газовой фазы скачкообразно изменяется при температуре более 250°C. Образуются углеводородные газы метанового ряда. Это свидетельствует о процессах конверсии высокомолекулярных углеводородов нефти.

**Благодарности:** Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках соглашения № 075-15-2020-931 о предоставлении гранта в форме субсидий из федерального бюджета на осуществление государственной поддержки создания и развития научного центра мирового уровня «Рациональное освоение запасов жидких углеводородов планеты».

**Литература:**

[1] Maity S. K., Ancheyta J., Marroquin G. // Energy Fuels. 2010. V. 24. PP. 2809–2816.
[2] Корнеев Д.С., Меленевский В.Н., Певнева Г.С., Головко А.К. // Нефтехимия. 2018. Т. 58. № 2. С. 130-136.
[3] Тополюк Ю.А., Максимов А.Л., Колягин Ю.Г. // Журнал физической химии. 2017. Т. 91. № 2. С. 205-212.
[4] Mukhamatdinov, I.I., Salih, I.S.S., Rakhmatullin, I.Z., Sitnov, S.A., Laikov, A.V., Klochkov, V.V., Vakhin, A.V. // Journal of Petroleum Science and Engineering. 2020. V. 186. 106721
[5] Vakhin A.V., Aliev F.A., Mukhamatdinov I.I., Sitnov S.A., Kudryashov S.I., Afanasiev I.S., Petrashov O.V., Nurgaliev D.K. // Catalysts. 2021. V.11. I.2. PP. 1-22.

## КС-2

# Selectum – инновационные катализаторы крекинга и гидропроцессов. От достижений в R&D к строительству современного завода

Зайцев А.А.
*ООО «Газпромнефть-КС», Омск, Россия*
*gpn-cs@omsk.gazprom-neft.ru*

Большинство ключевых процессов нефтепереработки основано на применении гетерогенных катализаторов, позволяющих повысить глубину переработки углеводородного сырья, увеличить выход целевых нефтепродуктов и, как следствие, повысить маржинальность НПЗ. В настоящее время доля импорта катализаторов нефтепереработки в финансовом выражении составляет более 85%, в результате чего отрасль в значительной степени зависит от импорта катализаторов.

Разработка и производство современных эффективных катализаторов является сложной наукоёмкой задачей, для решения которой требуется не только финансирование, но и возможности для комплексного тестирования и внедрения катализаторов на промышленных установках. На площадке Омского НПЗ уже более 50 лет производятся катализаторы для процессов нефтепереработки, а в настоящее время предприятия ПАО «Газпром нефть» полностью обеспечиваются собственными катализаторами крекинга. Регулярные инвестиции позволили разработать инновационные катализаторы крекинга, превосходящие показатели работы импортных аналогов. Так, например, в результате внедрения собственного катализатора крекинга на Московском НПЗ был достигнут дополнительный экономический эффект, который составил более 200 млн руб./год. Также Компанией разработаны и успешно внедрены катализаторы олигомеризации бутан-бутиленовой фракции, применение которых позволило увеличить выпуск высокооктановых компонентов бензина и получить дополнительный экономический эффект более 20 млн руб./мес. В настоящее время на этапе опытно-промышленных испытаний находится катализатор гидроочистки дизельного топлива, который не уступает импортному аналогу ведущего западного производителя.

Успехи ПАО «Газпром нефть» в области разработки катализаторов стали основой для начала реализации проекта строительства нового завода катализаторов нефтепереработки в г. Омске мощностью 21 тыс.т/год: 15 тыс.т/год – катализаторы каталитического крекинга, 6 тыс.т/год – катализаторы гидропроцессов. В 2015 году Министерство энергетики РФ присвоило проекту статус национального, а в 2016 году для управления катализаторным бизнесом Компании было создано дочернее предприятие ООО «Газпромнефть – Каталитические системы». В феврале 2019 года проект был поддержан Министерством промышленности и торговли РФ в рамках специального инвестиционного контракта. Реализация проекта позволит создать современное высокотехнологичное производство катализаторов нефтепереработки из простого и доступного на рынке российского сырья, такого как силикат-глыба, сульфат алюминия, соли металлов и минеральная глина.

В рамках проекта создается современная инженерная и исследовательская база – уже сейчас действует уникальный центр по тестированию катализаторов (ЦИК), оборудованный

единственной в России пилотной установкой каталитического крекинга. В настоящий момент идет расширение возможностей ЦИК: за счет установок для наработки пилотных партий катализаторов, многореакторных установок для проведения скрининговых и ресурсных испытаний, а также современного аналитического оборудования, что позволит решать широкий спектр задач, связанных с разработкой и внедрением широкой номенклатуры катализаторов.

Производственная основа нового завода – это самые современные технологии и технические решения, которые призваны обеспечить высокое и стабильное качество выпускаемых катализаторов. На новом заводе используется высокоэффективное оборудование российского (70%) и зарубежного (30%) производства, предусмотрена автоматизация ключевых технологических процессов, что позволит снизить влияние человеческого фактора. Новый завод по производству катализаторов строится с учётом высоких экологических требований для чего будет использованы следующие решения: замкнутый цикл потребления речной воды – все сточные воды подвергаются очистке с полным возвратом в производственный процесс, пыле-газоочистное оборудование с эффективностью очистки от 95% до 99,5%, закрытые технологические линии, максимальное количество закрытых ёмкостей и агрегатов, работающих без контакта с атмосферой, резервное оборудование и постоянный контроль за состоянием воздушной среды в рабочей зоне. Таким образом, ПАО «Газпром нефть» выводит производство катализаторов в России на совершенно новый качественный уровень.

В ближайшее время в «Газпромнефть – Каталитические системы» будет создано более 120 новых рабочих мест в области разработки, исследований и производства современных катализаторов, а также сервисного сопровождения каталитических процессов. Для подготовки кадров «Газпромнефть – Каталитические системы» тесно сотрудничает с образовательными учреждениями г. Омска и г. Новосибирска, привлекает квалифицированных специалистов из других городов России. Стоит отметить, что «Газпром нефть» уделяет большое внимание развитию профессиональных компетенций сотрудников, для чего проводятся семинары, тренинги, собственные конференции, действует система тематических онлайн-курсов и разрабатываются программы стажировки на действующих производствах.

Инновационный проект строительства завода катализаторов позволит решить задачи обеспечения импортонезависимости нефтеперерабатывающей отрасли России, увеличения доли экспорта наукоемкой продукции с высокой добавленной стоимостью и создания высокотехнологичных рабочих мест. Разработка катализаторов и технологий их производства совместно с российскими научно-исследовательскими организациями будет способствовать укреплению сотрудничества науки и промышленности, выводу отечественных разработок на международный рынок и привлечению инвестиций в науку.

## Молодёжная школа по катализу
## «Физико-химические методы исследования – ключ к пониманию принципов каталитического действия»

### Пленарные лекции
### ПЛм-1 ÷ ПЛм-4

### Устные доклады
### УДм-1 ÷ УДм-27

## ПЛм-1
## Синхротронное излучение для диагностики активных центров катализаторов при реалистичных технологических условиях

Бугаев А.Л.[1,2], Усольцев О.А.[1], Скорынина А.А.[1], Солдатов А.В.[1]
*1 – МИИ ИМ ЮФУ, Ростов-на-Дону, Россия*
*2 – ЮНЦ РАН, Ростов-на-Дону, Россия*
*abugaev@sfedu.ru*

Активные фазы в катализаторах формируются непосредственно в условиях реакции. Поэтому ключевым шагом к пониманию взаимосвязей между структурой и каталитическими свойствами являются исследования в режиме *operando*, т.е. непосредственно в ходе работы катализатора при реалистичных технологических условиях. Уникальный инструментарий для проведения *operando* исследований предоставляют сегодня современные источники синхротронного излучения. В докладе дается обзор современного состояния в области синхротронного излучения и основанных на его использовании экспериментальных методик, широко используемых для исследования катализаторов.

Одной из зарекомендовавших себя методик является спектроскопия рентгеновского поглощения (*англ. X-ray absorption spectroscopy, XAS*). Благодаря элементной селективности и локальной чувствительности данный метод позволяет избирательно диагностировать локальную структуру вблизи активных металлических центров в гомогенных и гетерогенных катализаторах. При этом материал для исследования может не иметь дальнего порядка и находиться как в жидком, так и твердом агрегатном состоянии. Современные технические возможности позволяют проводить эксперименты при высоких температурах и давлениях, с контролем продуктов реакции в режиме реального времени. В зависимости от способа измерения время, необходимое для получения одного спектра, варьируется от нескольких минут до микросекунд, что делает возможным сверхбыстрые измерения в ходе выведения системы из состояния равновесия с целью разделения активных центров и пассивных «наблюдателей». Наконец, ряд экспериментальных синхротронных станций производить одновременные измерения рентгеновских спектров и данных рентгеновской дифракции, малоуглового рассеяния рентгеновских лучей, спектры комбинационного рассеяния света, ИК-спектры. Все эти преимущества были продемонстрированы авторами доклада на примере серии экспериментов по исследованию наноструктурированных катализаторов на основе палладия в режиме *operando* ходе протекания различных каталитических реакций.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 19-32-60083.

## ПЛм-2
## Современные методы просвечивающей электронной микроскопии для изучения структуры катализаторов от нано- до атомного уровня

Стонкус О.А.
*Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*
*stonkus@catalysis.ru*

Современные гетерогенные катализаторы состоят из дисперсных частиц, сформованных в гранулы или закрепленных на пористых носителях. Высокая величина удельной поверхности катализаторов обеспечивает высокую активность катализаторов при меньшей загрузке активного компонента. Это достигается за счет уменьшения размера кристаллитов катализатора до нано- и субнаноразмерного уровня. Для создания новых высокоактивных катализаторов и улучшения существующих необходимо понимание принципов функционирования катализатора, строения активного центра и роли носителя. Наиболее полную информацию о строении катализаторов получают, используя широкий комплекс физико-химических методов. Среди них незаменимым является метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), позволяющий наблюдать морфологию и структуру катализаторов на нано- и атомном уровне.

Метод ПЭМ и сопутствующие ему методы основаны на множестве процессов, протекающих при взаимодействии электронного пучка высокой энергии с исследуемым материалом. Большая часть электронов пучка проходит через тонкий образец без изменений, однако, остальные электроны взаимодействуют с образцом, претерпевая упругое (дифрагированные электроны, обратнорассеянные электроны) и неупругое рассеяние.

В традиционных методах светлопольной и темнопольной ПЭМ, широко используемых для исследования тонких кристаллов и наночастиц, формирование изображения происходит преимущественно за счет упругорассеянных электронов. Анализ электронно-микроскопических снимков и картин электронной микродифракции позволяет судить о морфологии исследуемых частиц, проводить статистический анализ их размеров, а также определять расстояния между плоскостями кристаллической решетки и кристаллическую структуру исследуемого вещества. Кроме того, анализируя электронно-микроскопические снимки, мы получаем знание о местах локализации активных центров на поверхности катализатора, о характере взаимодействия активного компонента с носителем.

Контраст изображения кристаллитов различных фаз зависит не только от их массовой плотности, но и многих других параметров, таких как, например, ориентация частиц по отношению к падающему пучку электронов. Вследствие этого, интерпретация ПЭМ-снимков часто бывает затруднена, особенно когда кристаллиты разных фаз имеют схожую морфологию и размеры, а также при наложении изображений от разных кристаллитов. В современных электронных микроскопах реализован еще один режим получения изображения – за счет сканирования по образцу сфокусированным пучком малого размера (электронным зондом). При этом широко используется кольцевой детектор HAADF-STEM для регистрации электронов, рассеянных на большие углы. Известно, что интенсивность HAADF-

STEM изображений пропорциональна квадрату атомного номера Z элементов образца (так называемый метод Z-контраста). При этом происходит проецирование зарядовой плотности атомной структуры образца, что позволяет определять точное положение атомов на HAADF-STEM снимках. Метод HAADF-STEM в настоящее время применяется наравне с традиционными микроскопическими методами, и имеет особое преимущество для детектирования высокодисперсных частиц металлов на носителях низкой плотности. Современные электронные микроскопы оснащены корректорами сферических аберраций, что позволяет значительно увеличить разрешающую способность как в просвечивающем, так и в сканирующем режимах. В случае HAADF-STEM режима это делает возможным визуализацию суб-наноразмерных форм нанесенного компонента и в случае тяжелых элементов достоверно регистрируются изображения от одиночных атомов.

При неупругом рассеянии электронов на образце происходит множество процессов, связанных с возбуждением электронных оболочек атомов. Характеристическое рентгеновское излучение, испускаемое в результате возбуждения внутренних оболочек, регистрируют с помощью рентгеновских спектрометров, что позволяет применять метод локального элементного анализа – спектроскопию EDX (Energy-dispersive X-ray Spectroscopy). Также современные микроскопы оснащены спектрометрами для регистрации энергетических потерь электронами пучка; на анализе спектра энергетических потерь основаны методы спектроскопии EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy). Спектральные методы позволяют получить информацию о локальном составе образца. А использование электронного зонда малого размера в сканирующем режиме с одновременной записью изображения и спектральных данных открывает уникальные возможности по элементному картированию образцов. На приборах последнего поколения возможности записи элементных карт достигают атомной локальности.

В данном докладе будут продемонстрированы возможности использования различных методов ПЭМ для исследования оксидных и нанесенных металл-оксидных и металл-углеродных катализаторов, содержащих формы активного компонента различной дисперсности. Будут представлены результаты, полученные на традиционном электронном микроскопе JEOL JEM-2010, характеризующимся разрешением 1.4 Å, и на современных электронных микроскопах JEOL JEM-2200FS и Thermo Fisher Scientific THEMIS Z, обладающих разрешениями 1 и 0.6 Å, соответственно.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390053-4), а также при частичной поддержке РНФ (проекты № 21-73-20075, №21-13-00094).
Исследования выполнены с использованием оборудования Центров коллективного пользования «Национальный центр исследования катализаторов» (ИК СО РАН) и "ВТАН" (НГУ).

## ПЛм-3
## Молекулярное моделирование - "микроскоп", в котором видно, как взаимодействуют отдельные молекулы

Медведев М.Г.
*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия*
*medvedev.m.g@gmail.com*

Ещё в начале 20-ого века для того, чтобы доказать строение полученного соединения, химики синтезировали его альтернативным способом: если оба способа, которые, как предполагалось, должны были привести к одинаковой модификации, приводили к получению одного и того же соединения, считалось, что именно эта модификация и имела место. Ближе к середине 20-ого века начали появляться физико-химические методы исследования: инфракрасная (ИК) спектроскопия, рамановская спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, масс-спектрометрия, спектрометрия ядерного магнитного резонанса (ЯМР), ультрафиолетовая спектроскопия (УФ), спектроскопия кругового дихроизма (КД) и другие – которые позволили устанавливать химическую структуру полученного соединения (а иногда, и соединения в реакционной смеси) безотносительно того, как это соединение было получено. Установление структур молекул с помощью этих методов основывается на нашем понимании того, как определённые структурные фрагменты/мотивы отвечают на определённые физические воздействия.

Однако, ни один из перечисленных выше методов не позволяет проследить эволюцию молекулярной системы в ходе её химического превращения – это можно сделать только с помощью методов молекулярного моделирования, которые используют законы квантовой физики (иногда, существенно упрощённые) для предсказания физических свойств – например, энергии или экранирования ядер электронами, – любой заданной конфигурации атомов (состояния молекулярной системы). Имея возможность рассчитывать энергии разных конфигураций атомов, можно построить энергетические профили для альтернативных механизмов химического превращения, на основании которых определить идёт ли реакция термодинамически, оценить её скорость, рассчитать вклады различных механизмов, предсказать соотношения продуктов. То есть, по большому счёту, предсказать, как будет вести себя изучаемая система в действительности, причём не феноменологически, а имея детальное представление о том, как реакция протекает на молекулярном уровне.

Таким образом, можно сказать, что молекулярное моделирование является уникальным микроскопом, в котором можно разглядеть, как двигаются атомы в ходе химической реакции. Однако, смотря на качество картинки можно подумать, что этим микроскопом забивали гвозди: в реальности ядра и электроны взаимодействуют между собой как им велит уравнение Шрёдингера, молекулы принимают все доступные им при данной температуре конфигурации и взаимодействуют со всеми остальными атомами во вселенной и всевозможными электромагнитными полями. Если бы мы захотели смоделировать всё это полностью, нам пришлось бы ждать примерно бесконечно, и ещё учитывать влияние компьютера, который производит расчёт, на ход самой реакции. Поэтому в квантовохимическом моделировании всегда применяются приближения, которые и определяют его надёжность (или ненадёжность): уравнение Шрёдингера заменяют на другой потенциал электрон-электронных (а то и атом-атомных, в случае силовых полей) взаимодействий, ограничивают свободу движения электронов с помощью базисного набора, оставляют минимальное количество атомов в системе и описывают их взаимодействие с

окружением в модели поляризуемого континуума, и, наконец, ограничивают рассматриваемые конфигурации атомов теми, которые кажутся исследователю наиболее вероятными.

К счастью для нас, все интересующие нас свойства молекул являются относительными (то есть, нам важны их разности для двух различных конфигураций атомов), поэтому если абсолютные величины будут содержать большие, но одинаковые ошибки, мы всё равно получим корректные результаты. Таким образом, основной задачей исследователя становится поиск всех состояний системы, которые могут реализовываться в ходе реакции, а также выбор таких приближений, которые приведут к одинаковым ошибкам во всех этих состояниях.

Однако, для неизученной ранее реакции, нельзя быть заведомо уверенным в том, что все важные состояния системы были найдены и приближения не влияют на их относительные свойства (например, энергию). С другой стороны, практически все экспериментально измеримые параметры реакции можно предсказать на основании квантовохимических расчётов (предсказание всегда будет относиться к *модели* реакции): скорость, соотношение продуктов, порядок, изменения цвета реакционной смеси и другие физико-химические свойства, и т.д. В случае, если предсказания для модели реакции соответствуют экспериментальным наблюдениям, можно утверждать (с оговорками), что модель корректна и соответствует тому, что происходит в действительности. Очень важным критерием адекватности модели является её способность делать предсказания наперёд – это нивелирует шансы того, что модель была (бессознательно) подстроена для удовлетворения уже известным исследователю экспериментальным наблюдениям.

После верификации результатов моделирования путём их соотнесения с экспериментальными наблюдениями, у исследователя на руках оказывается 3D-визуализация того, как реакция протекает на молекулярном уровне, с энергиями и другими физическими свойствами всех интермедиатов и переходных состояний. В этот момент можно задаться вопросами: «А почему реакция протекает именно так?», «Почему путь через этот интермедиат предпочтителен?», «Почему основным продуктом является **D**?», «Как мне модифицировать катализатор, чтобы реакция пошла в продукт **E**?» и т.д. Имея на руках механизм реакции, на эти вопросы можно ответить с привлечением дополнительных инструментов анализа электронной структуры, таких как Natural Bonding Orbitals, Conceptual DFT, Density Overlap Region Indicator, Quantum Theory of Atoms-in-Molecules, и других.

В моей лекции мы проанализируем молекулярные механизмы сложных каталитических реакций и посмотрим, как они были получены. А также обсудим, как выбирать приближения в молекулярном моделировании чтобы доверять своим результатам.

## ПЛм-4
## Электрохимические методы генерирования и активации металлоорганических катализаторов для процессов олигомеризации и полимеризации этилена и получения новых материалов

Яхваров Д.Г.
*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия*
*Химический институт им. А.М. Бутлерова, КФУ, Казань, Россия*
*yakhvar@iopc.ru*

Применение физико-химических методов в современной химии для генерирования новых органических и элементоорганических соединений становится все более и более популярным в течение последних лет. Основное внимание уделяется созданию новых энергосберегающих и экологически безопасных технологий получения практически значимых и востребованных химических соединений, катализаторов и новых материалов на их основе. В этом плане сочетание синтетических электрохимических методов и координационной химии является актуальным, так как это позволяет получать новые типы каталитических систем и осуществлять химические процессы, которые, в ряде случаев, недоступны при использовании обычных классических методов синтеза [1]. Мягкие условия процесса, одностадийность, циклическая регенерация катализатора и использование недорогого и самого удобного вида энергии – электричества, являются основными достоинствами электрохимических методов.

В настоящем докладе рассматриваются недавно разработанные при использовании электрохимических методов процессы генерирования и активации никельорганических сигма-комплексов - активных катализаторов процессов гомо- и кросс-сочетания органических галогенидов, олигомеризации и полимеризации этилена [1,2], получение фосфорорганических соединений из элементного (белого) фосфора [3], включая процессы электрохимического генерирования и использования в органическом синтезе новых, ранее считавшихся нестабильными, соединений, таких как фосфиноксид $H_3PO$ [4], а также новые методы получения магнитоактивных соединений с электрохимически переключаемым спиновым состоянием металла в молекуле [5] и наноразмерных катализаторов [6].

**Литература:**

[1] Gafurov Z.N., Kantyukov A.O., Kagilev A.A., Sinyashin O.G., Yakhvarov D.G. // Coord. Chem. Rev. 2021. V.442. N. 213986.
[2] Yakhvarov D.G., Khusnuriyalova A.F., Sinyashin O.G. // Organometallics. 2014. V.33. P.4574-4589.
[3] Gafurov Z.N., Kagilev A.A., Kantyukov A.O., Sinyashin O.G., Yakhvarov D.G. // Coord. Chem. Rev. 2021. V.438. N. 213889.
[4] Gorbachuk E., Badeeva E., Gubaidullin A., Samigullina A., Voloshina A., Sapunova A., Hey-Hawkins E., Sinyashin O., Yakhvarov D. // ChemPlusChem. 2020. V.85. P. 958-962.
[5] Yakhvarov D., Trofimova E., Sinyashin O., Kataeva O., Lönnecke P., Hey-Hawkins E., Petr A., Krupskaya Yu., Kataev V., Klingeler R., Büchner B. // Inorg. Chem. 2011. V.50. P. 4553-4558.
[6] Khusnuriyalova A.F., Caporali M., Hey-Hawkins E., Sinyashin O.G., Yakhvarov D.G. // Eur. J. Inorg. Chem. 2021. P. 3023-3047.

## УДм-1

# $O_2$- и CO-индуцированные сегрегации как способы управления составом поверхности модельного Pd-In/ВОПГ катализатора

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

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

*2 – Институт Фритца-Габера общества Макса-Планка, Берлин, Германия*

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

*mpanafidin@catalysis.ru*

В последние годы биметаллические катализаторы привлекают всё большее внимание исследователей в области гетерогенного катализа, поскольку введение второго металла в монометаллические системы во многих случаях приводит к улучшению каталитических характеристик, таких как активность, селективность и стабильность, в целом ряде промышленно-важных реакций. Несмотря на большое число работ, посвященных изучению синергетических эффектов, возникающих при использовании биметаллических катализаторов, природа взаимного влияния компонентов может существенно отличаться и, как следствие, с трудом поддаётся обобщению. Тем не менее, большинство исследователей считает, что изучение состава поверхности образца является ключом к пониманию роли второго компонента, так как соотношение компонентов биметаллической системы на поверхности сплава может значительно отличаться от объемного состава.

Химический состав и структура активных центров биметаллических систем определяются не только соотношением металлов, задаваемым на стадии синтеза катализатора. Структура поверхности может существенно изменяться как под воздействием реакционной среды, т.е. непосредственно в ходе протекания каталитической реакции, так и при проведении определенных предобработок катализаторов в различных газовых средах. Необходимо отметить, что сегрегационные эффекты, связанные с обогащением поверхности наночастиц при адсорбции и в условиях проведения каталитического процесса, привлекают все большее внимание исследователей, работающих в этой области. Несмотря на то, что в литературе имеется значительное количество работ посвященных исследованию сегрегационных эффектов, однако, целенаправленному их использованию для «тонкой» настройки состава и морфологии поверхности и, соответственно, формированию различных типов активных центров в биметаллических катализаторах уделяется недостаточно внимания. Тем не менее, данный метод имеет большой потенциал практического применения [1, 2]. Одним из путей повышения информативности и достоверности полученных данных является изучение модельных систем, где частицы активного компонента нанесены на планарный носитель.

В рамках данной работы серия модельных биметаллических нанесенных на высокоориентированный пиролитический графит (ВОПГ) Pd-In катализаторов была приготовлена методом последовательного термического вакуумного напыления и охарактеризована методами сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Было показано, что напыление индия на монометаллический Pd/ВОПГ образец приводит к преимущественному формированию

интерметаллических Pd-In наночастиц. Установлено, что приготовленные модельные Pd-In/ВОПГ образцы являются стабильными к спеканию вплоть до 500˚С в условиях высокого вакуума и как минимум до 100˚С в 200 мбар $O_2$ [3].

Методом РФЭС с использованием синхротронного излучения (РФЭС СИ) было показано, что длительное хранение Pd-In/ВОПГ образцов на воздухе приводит к частичному разложению интерметаллических частиц с образованием металлического Pd равномерно распределенного по объему частиц, а также поверхностного и приповерхностного оксидов индия. Мягкая окислительная обработка (0.25 мбар $O_2$, 150˚С) приводит к сегрегации индия, с образованием оксида индия преимущественно сосредоточенного в приповерхностных слоях и металлического Pd равномерно распределенного по объему частиц. При дальнейшем увеличении температуры обработки до 200˚С оксид индия равномерно распределяется по глубине. Было показано, что состав поверхности могжет изменяться как варьированием парциального давления $O_2$, так и температурой обработки. Таким образом, обратимая окислительно-восстановительная трансформация $PdIn_{интермет} \rightleftarrows Pd^0 + InO_x$ может эффективно использоваться для целенаправленного изменения поверхностного состава наночастиц и, соответственно, каталитических характеристик.

Методом *in situ* РФЭС СИ было установлено, что при обработке в 0.25 мбар CO при прогреве до 150°С атомное отношение Pd/In плавно увеличивается, что свидетельствует о сегрегации части палладия на поверхность**.** Кроме того, было продемонстрировано, что воздействие CO на Pd-In/ВОПГ образец позволяет целенаправленно варьировать атомное отношение металлов на поверхности с сохранением их химического состояния (после обработки в CO палладий и индий находятся в составе Pd-In интерметаллида).

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 19-13-00285.

**Литература:**

[1] I.S. Mashkovsky, N.S. Smirnova, P.V. Markov, G.N. Baeva, G.O. Bragina, A.V. Bukhtiyarov, I.P. Prosvirin, A.Yu. Stakheev, Mendeleev Commun. 28 (2018) 603.
[2] P.V. Markov, A.V. Bukhtiyarov, I.S. Mashkovsky, N.S. Smirnova, I.P. Prosvirin, Z.S. Vinokurov, M.A. Panafidin, G.N. Baeva, Y.V. Zubavichus, V.I. Bukhtiyarov, A.Yu. Stakheev, Kinet. Catal. 60 (2019) 842.
[3] A.V. Bukhtiyarov, M.A. Panafidin, I.A. Chetyrin, I.P. Prosvirin, I.S. Mashkovsky, N.S. Smirnova, P.V. Markov, Y.V. Zubavichus, A.Y. Stakheev, V.I. Bukhtiyarov, Appl. Surf. Sci. 525 (2020) 146493

## УДм-2

# Ароматизация пропана и н-бутана на цеолите Zn/H-BEA. Влияние природы Zn-центров ($Zn^{2+}$ и ZnO) на механизм и кинетику реакции

Лащинская З.Н.[1,2], Габриенко А.А.[1,2], Арзуманов С.С.[1,2], Freude D.[3], Haase J.[3], Степанов А.Г.[1,2]
*1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*
*2 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*
*3 – Universität Leipzig, Leipzig, Germany*
*lashchinskaya@catalysis.ru*

Каталитическая активность цинксодержащих цеолитов в процессах ароматизации легких алканов была открыта несколько десятилетий назад [1]. Введение цинка в цеолитные катализаторы приводит к увеличению конверсии реагента, повышению селективности по ароматическим продуктам и снижению выхода легких алканов ($C_1$–$C_3$). Эффективность каталитических систем на основе Zn-цеолитов связывают с их бифункциональностью: мостиковые Si–O(H)–Al группы цеолитного каркаса являются бренстедовскими кислотными центрами (БКЦ), а Zn-центры проявляют льюисовскую кислотность [2]. Совместное действие активных центров разной природы обуславливает существенное ускорение процессов дегидрирования и последующей ароматизации реагента.

Метод введение цинка в цеолит оказывает существенное влияние на природу образующихся активных Zn-центров. Так, цинк может находиться в виде изолированных катионов $Zn^{2+}$ или оксидных кластеров $Zn_nO_n$ различного размера в микропорах алюмосиликатного каркаса или на внешней поверхности кристаллов [3]. Для рационального дизайна активных и селективных катализаторов переработки легких алканов необходимы фундаментальные исследования механизмов и кинетики каталитического превращения, а также понимание роли БКЦ и цинковых центров различной природы в процессах ароматизации алканов.

Таким образом, мы поставили перед собой цель установить, как природа Zn-центров ($Zn^{2+}$ или ZnO), присутствующих в составе модифицированного цеолита BEA, влияет на механизм и кинетику превращения пропана и н-бутана. Для выявления свойств различных типов цинксодержащих активных центров был использован современный информативный метод спектроскопии ЯМР высокого разрешения в твердом теле (MAS ЯМР, MAS – magic angle spinning, вращение под магическим углом). Исследование превращения селективно $^{13}$C-меченных реагентов (пропан, н-бутан) на образцах цеолита BEA, содержащих только один тип Zn-центров ($Zn^{2+}$/H-BEA и ZnO/H-BEA), методом $^{13}$C CP/MAS ЯМР (CP – cross polarization, кросс-поляризация) позволило установить структуры поверхностных интермедиатов, образующихся из алканов в ходе каталитической реакции. Кинетика превращения была изучена методом $^{1}$H MAS ЯМР в режиме in situ. Моделирование экспериментальных кинетических кривых с помощью выбранной кинетической схемы позволило определить константы скорости и энергии активации для основных стадий превращения.

Было получено, что пропан и н-бутан превращаются на цеолитах с разными типами цинковых центров похожим образом, т.е. через образование сходных интермедиатов. На

начальном этапе превращения происходит дегидрирование алкана с образованием соответствующего алкена, который стабилизируется на катионных или оксидных цинковых центрах в виде π-комплекса. При повышении температуры в системе протекает диссоциативная адсорбция алкена на цинковом центре, и π-комплекс трансформируется в σ-аллильный интермедиат. Далее путем встраивания новых молекул алкена по реакционноспособной связи Zn–C происходит наращивание углеродной цепи, т.е. олигомеризация. Последующая дегидроциклизация с участием БКЦ дает конечные ароматические продукты (бензол, толуол, ксилол).

Исследование кинетики превращения пропана и н-бутана показало, что катионы цинка $Zn^{2+}$ более активны в этом процессе, чем оксидные кластеры ZnO, так как для основных стадий выбранной кинетической схемы скорости реакции больше, а энергии активации меньше именно на цеолите $Zn^{2+}$/H-BEA. В случае превращения н-бутана разница в поведении образцов $Zn^{2+}$/H-BEA и ZnO/H-BEA также проявилась в путях гидрогенолиза реагента: в то время как на цеолите с изолированными катионами цинка продуктами гидрогенолиза являются пропан, метан и этан, на образце с оксидными кластерами н-бутан реакция с образованием этана не протекает.

Кинетический анализ выявил, что на Zn-содержащих цеолитах протекает процесс совместной конверсии метана и более высокомолекулярных алканов (пропан, н-бутан). Проведением дополнительного эксперимента с использованием $^{13}C$-меченного метана в качестве реагента было доказано проникновение атомов углерода из молекулы метана в такие продукты реакции как пропан и этан. Стоит отметить, что процесс совместного превращения метана и пропана/н-бутана протекает быстрее и с меньшим активационным барьером на цеолите ZnO/H-BEA. Этот вывод является чрезвычайно важным с точки зрения поиска путей химической утилизации метана в относительно мягких неокислительных условиях.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 19-43-04101, и Немецкого исследовательского фонда Deutsche Forschungsgemeinschaft, проект HA 1893/22-1.

**Литература:**

[1] Mole T., Anderson J.R., Creer G. // Appl. Catal. 1985. V. 17. P. 141-154.
[2] Scurrell M. S. // Appl. Catal. 1988. V. 41. P. 89-98.
[3] Kolyagin Y.G., Ordomsky V.V., Khimyak Y.Z., Rebrov A.I., Fajula F., Ivanova I.I. // J. Catal. 2006. V. 238. P. 122-133.

## УДм-3

# Биметаллические высокопроцентные NiCu и NiZn катализаторы дегидрирования органических носителей водорода: структурные особенности и каталитическая активность

Гуляева Ю.К., Алексеева М.В., Булавченко О.А., Кремнева А.М., Герасимов Е.Ю., Каичев В.В., Яковлев В.А.

*Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*

*bykova@catalysis.ru*

В настоящее время возрастает интерес к использованию альтернативных источников энергии и энергоносителей, что способствует развитию устойчивых технологий аккумулирования и хранения водорода. Для этих целей были предложены различные подходы, основанные на химическом связывании, включая использование сорбентов и химических гидридов; однако их эффективность и применимость ограничены. Среди перспективных направлений особое внимание заслуживает подход, основанный на обратимом аккумулировании водорода в виде насыщенных углеводородов или так называемых жидких органических носителей водорода (LOHC) [1,2]. Эффективность этой технологии во многом определяется высокой активностью, селективностью и стабильностью катализатора в эндотермической стадии дегидрирования.

Множество исследований сфокусировано на дегидрировании метилциклогексана (МСН), как одного из перспективных LOHC. В качестве катализаторов дегидрирования метилциклогексана в основном используются Pt и другие благородные металлы, нанесенные на оксид алюминия [3]. Тем не менее, высокая стоимость и не всегда достаточная селективность благородных металлов побуждают к снижению их содержания в катализаторе, а также поиску альтернативных вариантов. В этом отношении катализаторы на основе Ni представляются одними из наиболее эффективных. Тем не менее, монометаллические никелевые катализаторы характеризуются низкой селективностью в целевой реакции, поскольку обладают высокой активностью в гидрогенолизе С–С связи [4]. Введение второго металла позволяет значительно снизить вклад этой реакции и, как следствие, увеличить селективность и стабильность катализаторов [5,6].

В настоящей работе для процесса дегидрирования МСН предложены новые высокопроцентые (до 75 мас.%) никелевые катализаторы, синтезированные по гетерофазной золь-гель методике, при этом в качестве второго металла использованы медь и цинк. Введение второго металла проводилось методом пропитки по влагоемкости. С целью выявления структурных особенностей и их взаимосвязи с каталитическими характеристиками, приготовленные катализаторы характеризовались набором физико-химических методов: ТПВ-$H_2$, хемосорбция CO, ПЭМВР, РФА и EXAFS, в том числе *in situ*, и др. Тестирование двух серий катализаторов (Ni-Zn и Ni-Cu) с разным содержанием второго металла в дегидрировании МСН проводили в проточном режиме при атмосферном давлении в температурном диапазоне 250-350 °C.

Показано, что методика гетерофазного золь-гель синтеза позволяет получать Ni катализаторы с достаточно большой удельной поверхностью (160-300 $м^2/г$), несмотря на высокое содержание активного компонента. Вместе с тем обеспечивается высокая активность катализаторов в дегидрировании МСН. Введение второго металла в $Ni-SiO_2$ позволяет существенно снизить эффективность гидрогенолиза. При этом, в отличие от Cu, введение Zn уже в небольшом количестве (5 мас.% от общего содержания металлов) приводит к интенсивному росту селективности по толуолу без снижения конверсии МСН, что особо заметно при высоких температурах и, соответственно, конверсиях МСН. Так, на $Zn/Ni-SiO_2$ катализаторе (с 15 мас.% от общего содержания металлов) при 350 °С достигнут наибольший выход толуола – 80%, что в два раза превышает значение, полученное на наиболее перспективном катализаторе Ni-Cu серии (Рис.1).

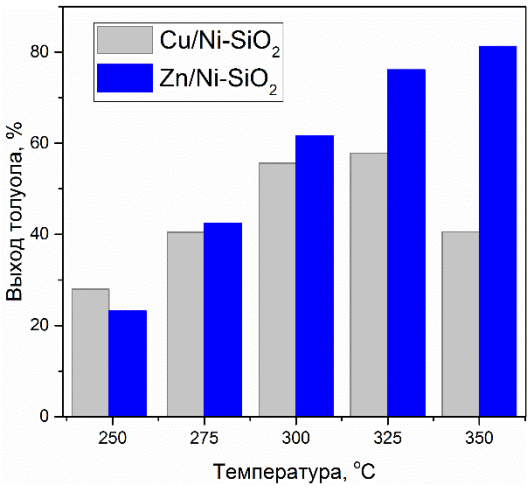



*Рис. 1. Выход толуола при разных температурах на никелевых катализаторах, модифицированных Cu и Zn*

Данные комплексного физико-химического исследования структурных особенностей катализаторов позволили заключить, что введение Zn, как и введение Cu, приводит к образованию твердых растворов металлов. Согласно данным РФА увеличение содержания второго металла приводит к росту параметра решетки металлического никеля, что объясняется образованием твердого раствора замещения на основе кубической структуры никеля. EDX-картирование также свидетельствует об образовании биметаллических частиц, поскольку области скопления атомов никеля и меди/цинка на микроснимках совпадают. По всей видимости, образование твердого раствора обуславливает наблюдаемый существенный рост селективности Ni-Zn и Ni-Cu катализаторов в реакции дегидрирования МСН. В то же время, Ni-Zn твердые растворы оказались более перспективными в рассматриваемом процессе по сравнению с Ni-Cu системами.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 19-73-20020. Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Национальный центр исследования катализаторов» Института катализа СО РАН (г. Новосибирск).

**Литература:**

[1] Aakko-Saksa P. T., Cook C., Kiviaho J., Repo T. // Journal of Power Sources. 2018. V.396 P.803-823.
[2] Preuster P., Papp C., Wasserscheid P. // Accounts of Chemical Research. 2017. V.50. P.74-85.
[3] Alhumaidan F., Tsakiris D., Cresswell D., Garforth A. // International Journal of Hydrogen Energy. V.38. P.14010-14026.
[4] Desai P.H., Richardson J.T. // Journal of Catalysis. 1986. V.98. P.392-400
[5] Xia Z., Lu H., Liu H., Zhang Z., Chen Y. // Catalysis Communications. 2017. V.90. P.39-42.
[6] Patil S.P., Pande J.V., Biniwale R.B. // International Journal of Hydrogen Energy. 2013. V.38. P.15233-15241.

## УДм-4

# Влияние атомного соотношения Pd:Bi в катализаторах Pdx:Biy/$Al_2O_3$, используемых в реакции окисления глюкозы, и моделирование нанокластеров Pd-Bi

Санду М.П.[1,2], Ковтунов М.А.[1], Батурин В.С.[3], Курзина И.А.[1]

*1 – Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия*

*2 – Сибирский государственный медицинский университет, Томск, Россия*

*3 – Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия*

*mpsandu94@gmail.com*

Глюконовая кислота и её соли являются ценными продуктами органического синтеза, поскольку они находят применение в различных областях промышленности: пищевая, фармацевтическая, кожевенная, целлюлозно-бумажная, химическая [1]. Традиционным способом получения глюконовой кислоты является трансформация глюкозы с помощью различных микроорганизмов [2]. Однако, данный способ осложнен рядом технологических трудностей. Перспективным является окисление глюкозы кислородом в присутствии твердофазных палладий-висмутовых катализаторов. Несмотря на то, что изучение процесса окисления глюкозы на катализаторах Pd-Bi ведется сравнительно давно, вопрос о роли висмута в каталитической системе и его соотношении к палладию остается актуальным.

Методом диффузионной пропитки γ-$Al_2O_3$ из уксуснокислых растворов предшественников $Pd(acac)_2$ и $Bi(ac)_3$ были получены моно- и биметаллические образцы катализаторов состава $Pd_{mono}$, Pd1:Bi3, Pd5:Bi2, Pd2:Bi1, Pd1:Bi1, Pd1:Bi2, нанесенных на γ-$Al_2O_3$. После удаления растворителя и просушки порошки катализаторов подвергали трехстадийной температурной обработке в потоках аргона (500 °C), кислорода (350 °C) и водорода (500 °C). Суммарное количество нанесенных металлов на поверхности носителя составило~4-6,6 масс. %. Методом ПЭМ установлено, что увеличение доли висмута приводит к формированию частиц крупного размера, что, вероятно, вызвано спеканием частиц в ходе температурных обработок. Полученные катализаторы исследовали в реакции окисления глюкозы в глюконовую кислоту при мольном соотношении [Glu]:[Pd] = 5000, температуре 60 °C и pH 9 (табл. 1).

Таблица 1 – Результаты каталитического эксперимента

| Образец | $X_{Гл}$, % | $S_{ГлК-та}$, % | TOFs, $c^{-1}$ |
|---|---|---|---|
| $Pd_{mono}$ | 29,1 | 93,1 | 0,46 |
| Pd3:Bi1 | 56,6 | >99,9 | 0,68 |
| Pd5:Bi2 | 52,2 | 99,2 | 0,56 |
| Pd2:Bi1 | 47,5 | 99,7 | 0,60 |
| Pd1:Bi1 | 42,1 | >99,9 | 0,43 |
| Pd1:Bi2 | 27,8 | >99,9 | 0,38 |

Наиболее высокие значения конверсии и выхода глюконовой кислоты отмечены в присутствии катализатора Pd3:Bi1. Увеличение доли вводимого висмута приводит к потере каталитической активности вследствие спекания частиц, обусловленного низкой

температурой плавления висмута (271 °C), или блокировки активных центров (отравление активной поверхности палладия) [3]. Единственным побочным продуктом в ходе реакции была обнаружена фруктоза.

С помощью квантово-химических расчетов, выполненных в программном обеспечении «USPEX», и визуализации полученных данных в пакете программ «VESTA» были смоделированы структуры нанокластеров Pd-Bi, которые соответствуют выбранным составам Pd1:Bi3, Pd5:Bi2, Pd2:Bi1, Pd1:Bi1, Pd1:Bi2 (рис. 1).

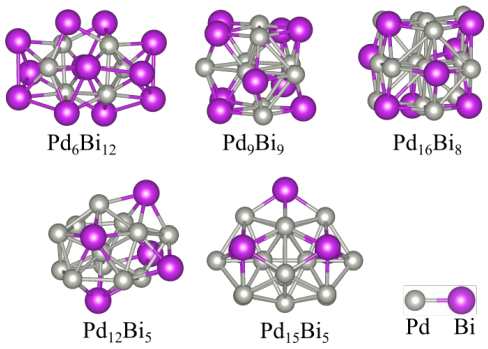



*Рис. 1. Стабильные структуры кластеров $Pd_mBi_n$ с соотношениями Pd:Bi, соответствующими стабильным составам на фазовой диаграмме (1:2, 1:1, 2:1, 5:2, 3:1)*

При увеличении доли висмута структура частиц сначала имеет морфологию «crown-jewel», т. е. атомы висмута занимают «выступающие» позиции на поверхности, образуя связи только с палладием, затем переходят к морфологии «core-shell». Стремление висмута к формированию окружения палладия, вероятно, обусловлено его более низкой поверхностной энергией по сравнению с палладием [4]. Эта особенность является важной для катализа, поскольку висмут имеет большее сродство к кислороду [5], чем палладий, и, следовательно, будет защищать активную поверхность палладия от окисления, находясь на поверхности образуемой частицы.

Таким образом, введение висмута к палладию приводит к тому, что висмут, окружая поверхность палладия, окисляется сам и препятствует окислению активного компонента. Это приводит к повышению конверсии глюкозы в процессе ее окисления в присутствии катализатора Pd3:Bi1 с 29 % до 57% по сравнению с монометаллическим палладием. Большие количества вводимого висмута способствуют спеканию и агрегации частиц, а также полному покрытию палладия висмутом, что приводит к блокировке активных центров на поверхности катализатора.

**Благодарности:** Работа выполнена в рамках программы повышения конкурентоспособности ТГУ, проект № 8.2.02.2020.

**Литература:**

[1] LuF. et al. // Process Biochemistry. 2015. V. 50. №. 9. P. 1342-1348.
[2] Canete-Rodriguez A. M. et al. //Process Biochemistry. 2016. V. 51. №. 12. P. 1891-1903.
[3] Wang Y., Xia Y. //Nano letters. 2004. V. 4. №. 10. P. 2047-2050.
[4] Tyson W. R., Miller W. A. // Surface Science. 1977. V. 62. №. 1. P. 267-276.
[5] Besson M. et al. //Journal of catalysis.1995. V. 152. №. 1. P. 116-121.

## УДм-5

# Влияние введения кремния на стадии формования носителя на свойства $NiMo/Al_2O_3$ катализаторов предгидроочистки сырья каталитического крекинга

Романова Т.С., Надеина К.А., Габриенко А.А., Пахарукова В.П., Герасимов Е.Ю., Просвирин И.П., Данилова И.Г., Климов О.В., Носков А.С.
*Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*
*t.romanova6@catalysis.ru*

Сырьё каталитического крекинга, вакуумный газойль (ВГО), содержит значительное количество сернистых и азотистых соединений, которые являются ядами для катализаторов каталитического крекинга. Для снижения содержания этих соединений проводят гидроочистку (ГО) ВГО. Катализаторы ГО ВГО представляют собой $NiMo/\gamma\text{-}Al_2O_3$. Большая часть исследований, связанная с увеличением активности катализаторов в реакциях гидрообессеривания и гидродеазотирования, состоит в использовании модификаторов для алюмооксидных носителей. Использование такого модификатора, как кремний, позволяет улучшить активность катализаторов ГО ВГО за счет изменения кислотных и текстурных характеристик носителя [1]. Кремниевые добавки вводятся преимущественно на стадиях приготовления носителя, например, в предшественник оксида алюминия или формовочную пасту. Ранее было показано, что при введении кремния в предшественник оксида алюминия происходит рост активности катализаторов в ГО ВГО [2]. Целью настоящей работы является определение влияния введения кремния на стадии формования носителя на физико-химические и каталитические свойства катализаторов ГО ВГО.

Соединение кремния вводили при пластификации псевдобемита в количестве, необходимом для получения молярных соотношений Si/Al = 0,02; 0,04; 0,08; 0,12; 0,16 в конечных носителях. Все катализаторы готовили методом вакуумной пропитки $\gamma\text{-}Al_2O_3$ раствором, содержащим предшественники активного компонента, малеиновую и фосфорную кислоты. Полученные катализаторы содержали 15,0±0,2 мас.% Mo, 3,5±0,1 мас.% Ni и 1,2±0,1 мас.% P. Катализаторы обозначены как NiMo/AlSix, где x – 0,02-0,16. В качестве образца сравнения был приготовлен образец без модификатора – NiMo/AlSi-0. Все полученные носители и катализаторы исследованы комплексом физико-химических методов. Катализаторы протестированы в ГО сырья каталитического крекинга в следующих условиях: P = 5,0 МПа, T = 360, 375°C, ОСПС = 1,0 $ч^{-1}$, $H_2$/сырье = 540 нл/л. В качестве исходного сырья использовали прямогонный ВГО (0,85 мас.% S, 0,11 мас.% N).

Исследование носителей методом РФА показало, что все носители содержат рентгеноаморфную кремнийсодержащую фазу и $\gamma\text{-}Al_2O_3$. Причем чем выше содержание кремния в носителе, тем больше количество рентгеноаморфной фазы. По данным ЯМР в исследованных образцах наблюдается образование кремниевых частиц на подобии оксида кремния, содержащие фрагменты Si-O-Al. Введение кремния приводит к изменению текстурных характеристик носителей. Согласно данным по распределению пор для носителей, с увеличением соотношения Si/Al от 0 до 0.16 в носителях доля пор диаметром < 13 нм уменьшается вдвое, тогда как доля более крупных мезопор размером 13-50 нм

увеличивается в более чем 1,5 раза, а доля пор > 50 нм увеличивается в почти 3 раза. Образование более широких мезопор означает, что крупные молекулы ВГО будут иметь больший доступ к активным центрам катализатора. Введение кремния не привело к существенным изменениям кислотных характеристик. Согласно данным ТПД аммиака, общая концентрация кислых центров изменяется от 300 до 350 мкмоль/г. При этом концентрация кислых центров нелинейно зависит от содержания кремния в носителе.

По данным РФЭС определено, что большая часть Mo и Ni находится в составе активной NiMoS фазы. Введение кремния приводит к увеличению содержания молибдена в составе NiMoS фазы с 70 до 79% для образцов катализаторов с Si/Al=0.02-0.12. Дальнейшее увеличение содержания кремния приводит к снижению доли Mo в высокоактивной фазе. По данным ПЭМВР введение Si в носитель приводит к уменьшению средней длины частиц активного компонента. Количество слоёв в пакете для всех образцов близко и составляет 1,4÷1,7.

Введение кремния в формовочную пасту носителя приводит к увеличению активности катализаторов в реакции гидрообессеривания, однако улучшения гидродеазотирующей активности не было достигнуто (рисунок 1). При температуре 360ºC наиболее активным является катализатор NiMo/AlSi0,16, что может быть связано с лучшим доступом серосодержащих компонентов сырья к активному компоненту. Стоит отметить, что NiMo/AlSi0,04 близок по активности к NiMo/AlSi0,16. При увеличении температуры процесса до 375 ºC активность катализаторов существенно возрастает, и разница между катализаторами становится меньше, однако основные тенденции сохраняются. По совокупности полученных данных можно сделать вывод, что введение кремния в формовочную пасту носителя в мольном соотношении Si/Al более 0,04 является перспективным в отношении катализаторов гидроочистки ВГО.

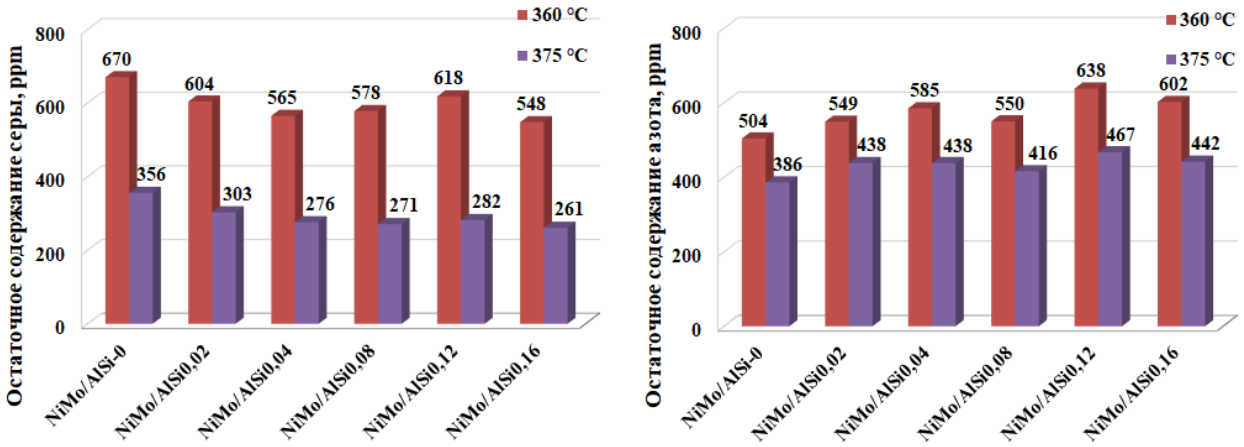



*Рис. 1. Данные по остаточному содержанию серы(слева) и азота (справа), ppm в гидроочищенном ВГО*

**Литература:**

[1] Rayo, P., Torres-Mancera, P., Centeno, G. et al. // Fuel. 2019. V. 239. P. 1293–1303.
[2] Nadeina, K. A., Danilevich, V. V., Kazakov, M. O. et al. // Applied Catalysis B: Environmental. 2020. V. 280. P. 1-15.

## УДм-6

# Исследование механизма гидрирования уксусной кислоты на Pt-ReOx/$TiO_2$ катализаторе методом in situ/operando FTIR спектроскопии

Маколкин Н.В.[1], Kim H.U.[2], Паукштис Е.А.[1], Jae J.[2], Бальжинимаев Б.С.[1]

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

*2 – School of Chemical and Biomolecular Engineering, Pusan National University, Republic of Korea*

*makolkin@catalysis.ru*

Гидрирование карбоновых кислот в соответствующие спирты одна из ключевых стадий в переработке биомассы. Получаемые спирты находят широкое применение в различных областях, как растворители, ПАВы, пластификаторы, используются в синтезе препаратов медицинского назначения. В частности, с помощью каталитического гидрирования уксусной кислоты, получаемой из биомассы, можно получать перспективное биотопливо – биоэтанол. На данный момент, активно изучаются каталитические свойства металл-оксидных нанесенных катализаторов гидрирования карбоновых кислот, где металлом обычно является Pt, Pd, Ir, Ru, а оксидной частью низкозаряженные оксиды ReOx, WOx, MoOx. Однако, практически не исследован механизм гидрирования. На данном типе катализаторов не изучена адсорбция карбоновых кислот на поверхности, и их реакционная способность в гидрировании.

В данной работе методом in situ/operando FTIR было изучено взаимодействие Pt-ReOx/$TiO_2$ катализатора с водородом и парами уксусной кислотой, идентифицированы поверхностные формы адсорбированной кислоты и гидриды платины. Также была определена реакционная способность данных промежуточных соединений в гидрировании. Катализатор был охарактеризован методами HAADF-STEM, EDX, БЕТ и РФЭС.

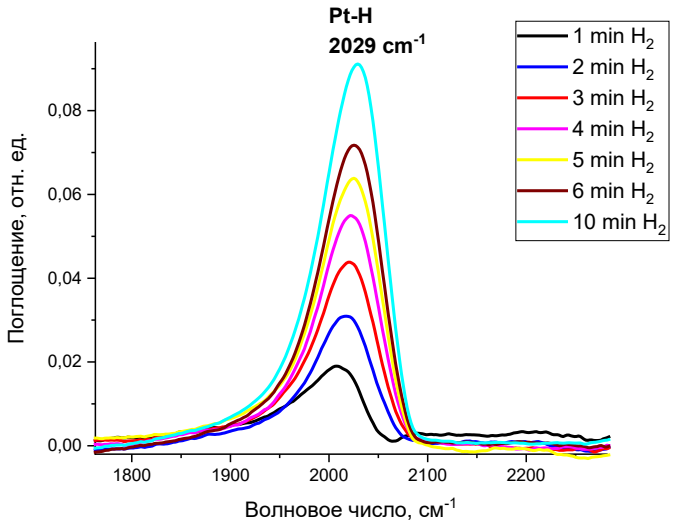



*Рис. 1. Изменение интенсивности полосы Pt-H на спектрах после напуска $H_2$ в зависимости от времени.*

При узком распределении по размерам средний размер Pt-Re частиц на использованном Pt-ReOx/$TiO_2$ катализаторе составляет ~ 1 нм. Атомы платины находятся в состоянии $Pt^0$, а соседние ионы рения слабо заряжены. После взаимодействия $H_2$ с катализатором при T=200°C было зафиксировано появление полосы поглощения, характеризующейся волновым числом

2029 $см^{-1}$, которая относится к гидриду платины Pt-H (Рис. 1). Показано, что интенсивность данной полосы растет со временем, после напуска $H_2$ на катализатор. При адсорбции паров уксусной кислоты на поверхности катализатора наблюдалось образование полос поглощения, относящихся к бидентатно координированным ацетатам и адсорбированной молекулярной уксусной кислоты.

После добавления в кювету паров уксусной кислоты, интенсивность полосы гидрида платины уменьшается, вследствие протекания реакции гидрирования уксусной кислоты. В первую очередь уменьшается интенсивность полос молекулярно адсорбированной кислоты, в то время как ацетаты гидрируются более медленно.

Интересным результатом оказалось то, что при напуске избытка $H_2$ в кювету, содержащую пары уксусной кислоты, помимо гидрида с полосой поглощения 2029 $см^{-1}$, появляется ещё одна полоса в области 1918 $см^{-1}$. Природа данной полосы пока не установлена. Согласно литературным источникам, она может соответствовать либо мостиковым гидридам платины Pt-H-Pt, либо мостиковому CO, образующегося при декарбоксилировании уксусной кислоты [2-3].

**Благодарности:** Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и НИФ в рамках научного проекта № 19-53-51002

**Литература:**

[1] A. Suknev, V. Zaikovskii, V. Kaichev, E. Paukshtis, E. Sadovskaya, B. Bal'zhinimaev // J. Energy Chem. 2015. V. 24. № 5. P. 646—654 DOI: 10.1016/j.jechem.2015.09.003.
[2] Carosso M., Vottero E., Lazzarini A., Morandi S., Manzoli M., Lomachenko K.A., Ruiz M.J., Pellegrini R., Lamberti C., Piovano A. Groppo E. // ACS Catal. 2019. V. 9. № 8. P. 7124— 7136. DOI: 10.1021/acscatal.9b02079.
[3] W. Rachmady, M.A. Vannice // Journal of Catalysis. 2002. V. 207. № 2. P. 317-330. DOI: 10.1006/jcat.2002.3556.

## УДм-7

# Квантово-химическое моделирование окисления CO на кластере $Cu_{12}S_6(PH_3)_8$

Бандурист П.С., Пичугина Д.А.
*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
*banduristpavel@gmail.com*

В химической промышленности одну из ключевых ролей играют катализаторы, в том числе на основе благородных металлов. Однако, ввиду их высокой стоимости, необходимо вести исследования в направлении изучения каталитической активности менее дорогостоящих металлов, в частности меди. В присутствии медных катализаторов проводят большое число различных реакций, в частности реакцию окисления CO [1]. Исследовать данную реакцию необходимо для создания эффективного катализатора дожига автомобильного топлива, катализатора очистки водородной смеси от CO. По имеющемся экспериментальным данным для этой реакции характерен размерный эффект. Одним из способов получения гетерогенных катализаторов, содержащих кластеры меди малого размера и строгого состава, является применение гомоядерных и полиядерных комплексов меди, стабилизированных различными лигандами (-SR, $-PR_3$). Роль лигандов и строение активных центров подобных катализаторов не исследовано.

Цель работы заключалась в моделировании окисления CO на кластере $Cu_{12}S_6(PH_3)_8$ (рис. 1). Кластер был получен экспериментально с более сложными лигандами $Cu_6S_{12}(PR'_2R'')_8$ (R' = Et, R'' = Et, Ph) [2]. Оптимизация структуры и расчет энергии участников реакции были проведены методом функционала плотности с использованием протокола PBE96 с полным электронным базисом в программе «Природа». Для всех стадий были рассчитаны изменения энергии Гиббса и энергии активации на основе найденных переходных состояний.

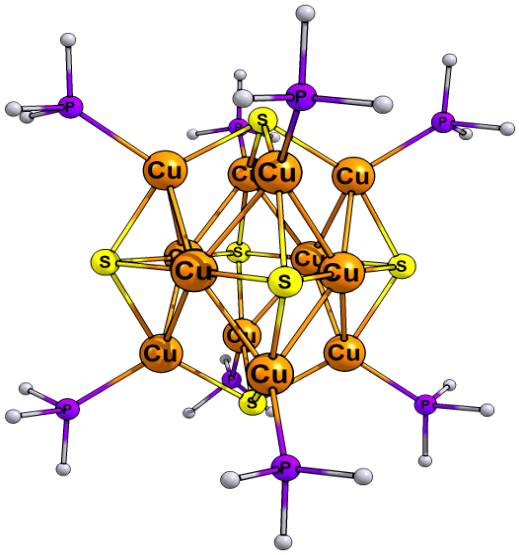



*Рис. 1. Объект исследования – кластер $Cu_{12}S_6(PH_3)_8$*

Как видно из рисунка 1, кластер содержит два неэквивалетных центра: атом меди, связанный с фосфиновым лигадом Cu(1) и атом меди без фосфинового лиганда Cu(2).

Проведено моделирование адсорбции O2 и CO на двух этих центрах. Для адосорбции кислорода проведен расчет окисленных комплексов в синглетном и триплетном состояниях.

В ходе данной работы установлено, что кластер $Cu_{12}S_6(PH_3)_8$ образует устойчивые комплексы с CO в синглетном (энергии адсорбции составляют 56 и 36 кДж/моль) и с O2 в триплетном электронном состоянии (энергия адсорбции составляет 23 кДж/моль). Определено, что механизм окисления первой молекулы CO на кластере включает в себя стадию изменения спина системы (spin crossover) [3]. Энергетический барьер окисления первой молекулы CO составляет 26 кДж/моль для триплетного пути. Энергетический барьер окисления второй молекулы CO составляет 36 кДж/моль.

Таким образом, по данным расчета кластер $Cu_{12}S_6(PH_3)_8$ является перспективным прекурсором для получения гетерогенных катализаторов, содержащих кластеры меди малого размера в реакции окисления CO.

**Литература:**

[1] Ройтер В.А. // Каталитические свойства веществ. 1968. 1447 с.
[2] Dehnen S. Schafer A., Fenske D., Ahlrichs R. // Angew. Chem. 1994. V. 106. P. 786-790.
[3] Cambi L.; and Szego L. // Chem. Ber. Dtsch. Ges. 1931. V. 64. P. 2591-2598.

# УДм-8
# Квантовохимическое исследование механизма образования 2,5-дифенил-3-этил-1*H*-пиррола в Ti-катализируемой реакции бут-1-ина с $EtAlCl_2$ и бензонитрилом

Исламов Д.Н., Рихтер Н.А., Тюмкина Т.В.
*Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа, Россия*
*islamov19@gmail.com*

Пирролы являются важным классом органических соединений. Они выступают в роли структурного элемента для биологически активных соединений [1-4], лекарственных препаратов [5-9], полупроводящих и флуоресцентных материалов [10, 11]. В связи с этим поиск новых подходов к получению пирролов специфической структуры с использованием доступных катализаторов и реагентов является актуальной задачей. Недавно в Институте нефтехимии и катализа УФИЦ РАН был разработан эффективный однореакторный метод синтеза 2,3,5-замещенных 1*H*-пироллов реакцией терминальных алкинов с органическими нитрилами и $EtAlCl_2$, в присутствии металлического магния и катализатора $Cp_2TiCl_2$ (Схема 1) [12].

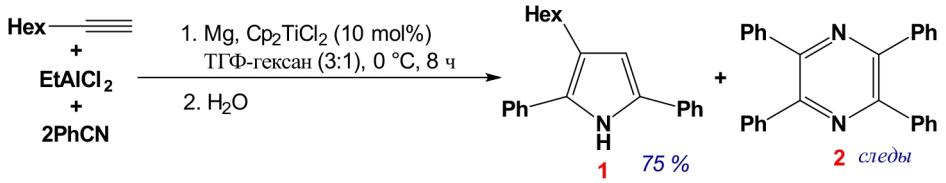



*Схема 1. Реакция окт-1-ина с PhCN и $EtAlCl_2$, катализируемая $Cp_2TiCl_2$*

С целью изучения механизма образования пирролов в исследуемых превращениях мы провели квантовохимическое моделирование возможных маршрутов реакции (Рис. 1,2) на примере бут-1-ина. При проведении расчетов использовался метод PBE/3ζ (Priroda 6 [13]).

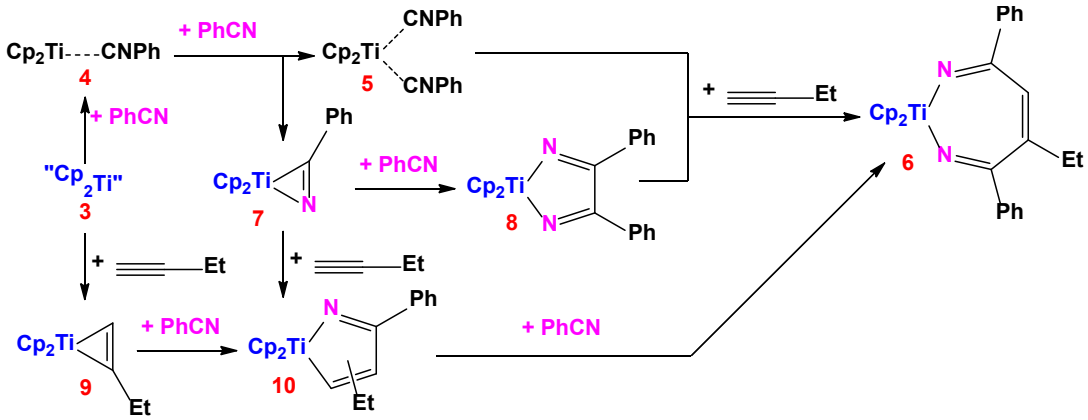



*Схема 2. Возможные маршруты взаимодействия «$Cp_2Ti$» с бут-1-ином и бензонитрилом*

На начальном этапе реакции происходит генерация частиц «$Cp_2Ti$» **3**, взаимодействие которых с молекулой алкина и двумя молекулами бензонитрила приводит к формированию в системе интермедиатного диазатитанациклогептатриена **6**. Рассмотрены различные возможные последовательности присоединения молекул алкина и бензонитрила к титанацену **3**. Установлено, что предпочтителен как с термодинамической, так и с кинетической точки зрения маршрут **3** → **4** → **5** → **6**, не содержащий интермедиатов

циклической структуры (Схема 2). Последующая трансформация образовавшегося в условиях реакции интермедиатного диазатитанациклогептатриена **6** до целевого 2,3,5-замещенного пиррола **13** предложена на схеме 3.

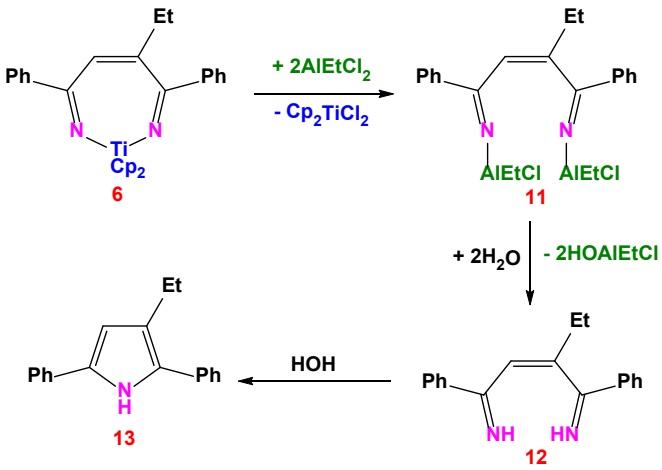



*Схема 3. Стадии переметаллирования и циклизации*

Предполагается, что сначала происходит переметаллирование титанациклогепта-диазатриена **6** под действием двух молекул этилалюминия дихлорида. При гидролизе образовавшегося диалюминиевого соединения **11** в реакционной системе формируется непредельный диамин **12**, который далее трансформируетсяв целевой 2,3,5-замещенный 1*H*-пиррол **13**. Маршрут **6** → **11** → **12** → **13** термодинамически выгоден и не сопряжен с преодолением высоких активационных барьеров ($\Delta G^{\neq}_{max}$< 15 ккал/моль).

Таким образом, нами предложен теоретически обоснованный механизм образования пирролов в Ti-катализируемой реакции взаимодействия окт-1-ина с $EtAlCl_2$ и бензонитрилом.

**Литература:**

[1] O'Hagan D. // Natural Product Reports. 2000. V. 17. P. 435-446.
[2] Walsh C.T., Gameau-Tsodikova S., Howard-Jones A.R. // Natural Product Reports. 2006 . V. 23. P 517-531.
[3] Reisser M., Maas G. // The Journal of Organic Chemistry. 2008. V. 69. P. 4913-4924.
[4] Davis F.A., Bowen K.A., Xu H., Velvadapu V. // Tetrahedron. 2008. V. 64. P. 4174-4182.
[5] O'Malley D.P., Li K., Maue M., Zografos A.L., Baran P.S. // Journal of the American Chemical Society. 2007. V. 129. P. 4762-4775.
[6] Hughes C.C., Prieto-Davo A., Jensen P.R., Fenical W. // Organic Letters. 2008. V. 10. P. 629-631.
[7] Biava M., Porretta G.C., Deidda D., Pompei R., Tafic A., Manettic F. // Bioorganic & Medicinal Chemistry. 2004. V. 12. P. 1453-1458.
[8] Protopopova M., Bogatcheva E., Nikonenko B., Hundert S., Einck L., Nacy C.A. // Medicinal Chemistry. 2007. V. 3. P. 301-316.
[9] Estevez V., Villacampa M., Menendez J.C. // Chemical Society Reviews. 2010. V. 39. P. 4402-4421.
[10] Ramanavicius A., Ramanaviciene A., Malinauskas A. // Electrochimica Acta. 2006. V. 51. P. 6025-6037;
[11] Pu S., Liu G., Shen L., Xu J. // Organic Letters. 2007. V. 9. P. 2139-2142.
[12] Khafizova L.O., Shaibakova M.G., Rikhter N.A., Tyumkina T.V., Dzhemilev U.M. // Tetrahedron. 2019. V. 75. P. 906-911.
[13] Laikov D.N. // Chemical Physics Letters. 1997. V. 281. P. 151-156.

## УДм-9

# Медные катализаторы на основе производных NHC-содержащих *п-трет*-бутилтиакаликс[4]арена в конформации *1,3-альтернат*

Очереднюк Е.А.[1], Гафиатуллин Б.Х.[1], Султанова Э.Д.[1], Бурилов В.А.[1], Антипин И.С.[1,2]

*1 – Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия*

*2 – ИОФХ им. А.Е. Арбузова-обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия*

*ocherednuk@icloud.com*

Реакции кросс-сочетания и азид-алкинового циклоприсоединения (CuAAC) являются одними из эффективных методов получения различных сложных молекул, используемые в медицинской химии, химической биологии, материаловедении и полимерной науке. Данные реакции катализируются переходными металлами (Cu, Pt, Pd) и в современной органической химии создание катализаторов на их основе является первостепенной и важной задачей. Эту роль, в связывании и стабилизации металла, идеально выполняют N-гетероциклические карбены (NHC) на основе каликс[4]аренов и их тиа- аналогов. Помимо хелатных свойств, путём модификации молекулярной платформы возможно придание амфифильности макроциклу, и, как следствие, использовать его в качестве амфифила.

Нами были получены и использованы в реакциях кросс-сочетания и азид-алкинового циклоприсоединения 2 вида катализаторов на основе амфифильного метилимидазолиевого *п-трет*-бутилтиакаликс[4]арена: заранее полученный медный NHC комплекс и получаемый непосредственно в реакционной смеси, *in situ* (рис. 1).

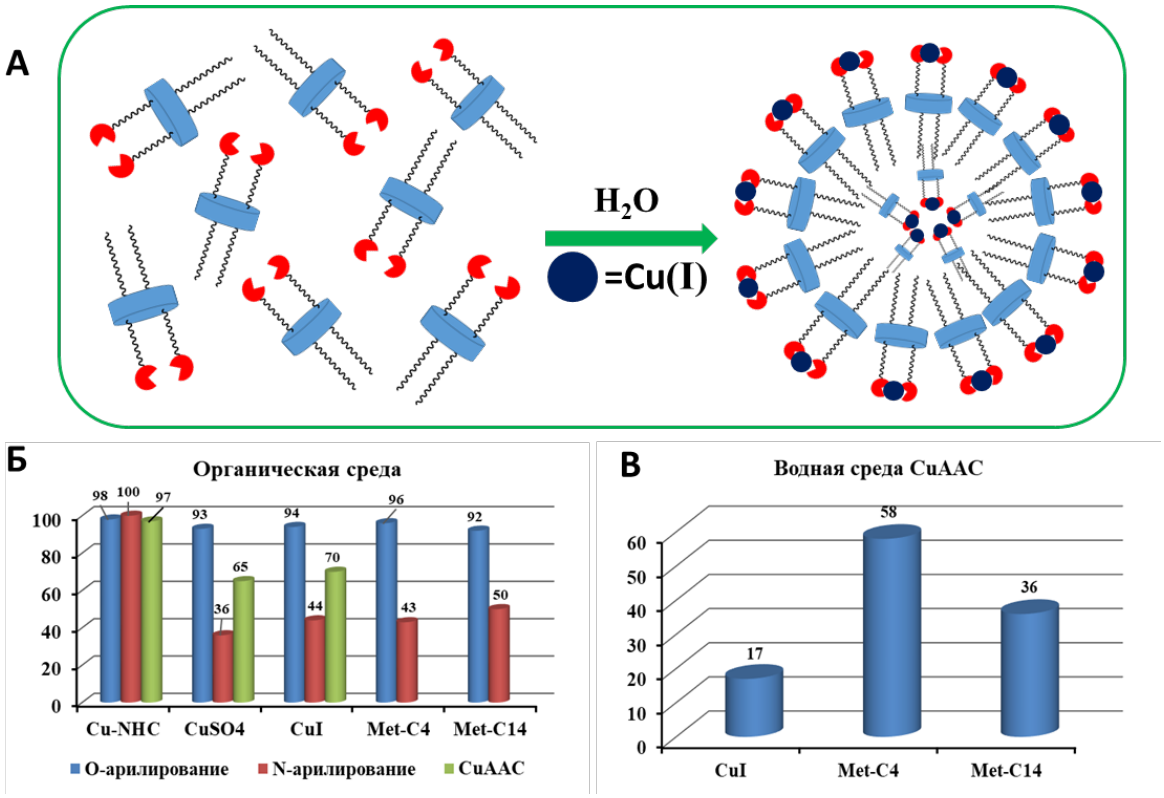
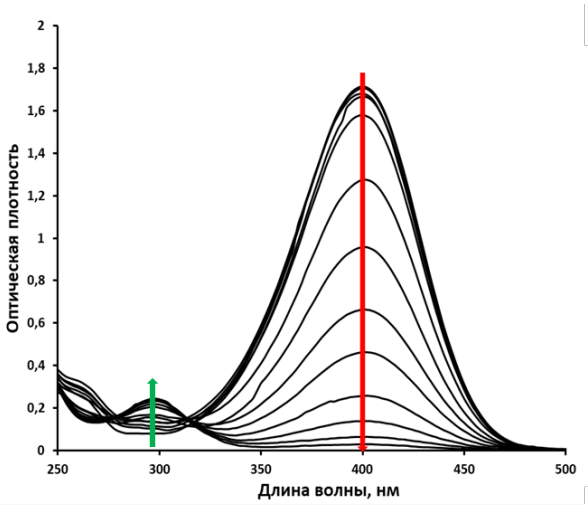
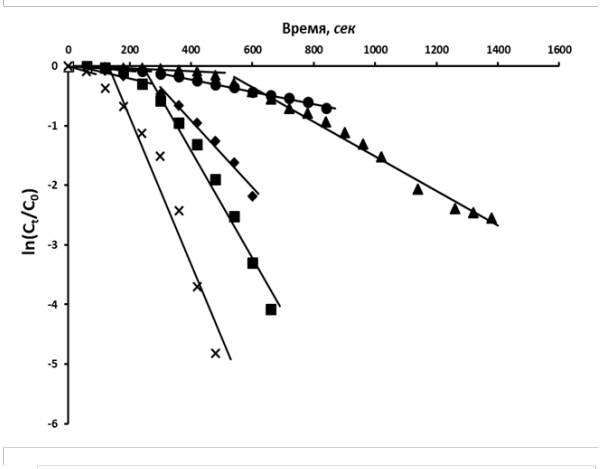



*Рис. 1. А) Образование каталитически активной мицеллярной системы п-трет-бутилтиакаликс[4]арена in situ; конверсия исходных реагентов Б) в реакциях N-, О-арилирования и CuAAC в органической среде и В) в CuAAC реакциях в водной среде в присутствии различных каталитических систем.*

## УДм-9

Помимо комплексов, были синтезированы наночастицы меди, стабилизированные *п-трет*-бутилтиакаликс[4]ареном и использованы в реакциях азид-алкинового циклоприсоединения и восстановления *п*-нитрофенола (рис. 2), которая хорошо кинетически контролируется с помощью метода УФ-видимой спектрофотометрии.




| Восстановитель меди | Катализатор | Cu в растворе, n, моль | Константа скорости, k, сек$^{-1}$ | Удельная каталитическая активность, $K_a$, моль$^{-1}$сек$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| Аскорбиновая кислота | $CuCl_2$ | $2 \times 10^{-6}$ | $9 \times 10^{-4}$ | $4{,}5 \times 10^{2}$ |
| | Met-TCA-$C_{14}$+$CuCl_2$ | | $1{,}06 \times 10^{-2}$ | $5{,}3 \times 10^{3}$ |
| $NaBH_4$ | $CuCl_2$ | | $4{,}1 \times 10^{-3}$ | $2{,}05 \times 10^{3}$ |
| | Met-TCA-$C_4$+$CuCl_2$ | | $2{,}4 \times 10^{-3}$ | $1{,}2 \times 10^{3}$ |
| | Met-TCA-$C_{14}$+$CuCl_2$ | | $6{,}5 \times 10^{-3}$ | $3{,}25 \times 10^{3}$ |

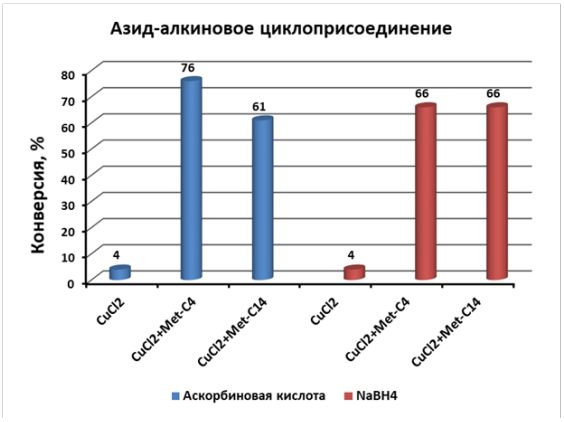



*Рис. 2. Результаты реакций азид-алкинового циклоприсоединения и восстановления п-нитрофенола, катализируемые наночастицами меди.*

В ходе изучения каталитических свойств комплексов и наночастиц меди, нами была доказана их высокая эффективность как в органической, так и в водной среде в проводимых реакциях кросс-сочетания, азид-алкинового циклоприсоединения и восстановления *п*-нитрофенола по сравнению коммерчески доступными катализаторами. Комплексы *in situ* и наночастицы на основе макроциклов, показавшие высокую каталитическую эффективность в воде, открывают широкие перспективы в синтезе различных соединений без загрязнения окружающей среды.

**Благодарность:** Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, грант № 19-13-00095.

## УДм-10

# Метод функционала плотности для предсказания химических сдвигов $^{13}C$ в спектрах ЯМР метоксидных интермедиатов на поверхности цеолитов

Колганов А.А.[1], Габриенко А.А[1,2], Степанов А.Г.[1,2], Пидько Е.А.[3]
*1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*
*2 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*
*3 – Делфтский технологический университет, Делфт, Нидерланды*
*kolganov@catalysis.ru*

Спектроскопия ЯМР высокого разрешения в твердом теле является крайне эффективным инструментом для изучения механизмов превращения углеводородов на поверхности цеолит [1]. Корректная идентификация поверхностных углеводородных частиц основано на наблюдении специфических сигналов в спектрах ЯМР на ядрах $^{13}C$, обладающих характерными химическими сдвигами. Одним из возможных способов обосновать отнесение наблюдаемых химических сдвигов к тому или иному типу частиц является непосредственный расчёт соответствующих величин методом функционала плотности (DFT) для предполагаемых поверхностных интермедиатов. При этом, однако, необходимо ответить на вопрос о применимости подобного подхода для определения величины химического сдвига. Точность и надежность расчётов может быть связана с методикой расчёта и моделью, выбранной для представления цеолита и углеводородной частицы на его поверхности [2].

Мы провели систематическое исследование на предмет влияния методики расчёта и модели цеолита на получаемое значение величины химического сдвига $\delta(^{13}C)$ поверхностных метоксидов. Для изучения эффекта модели на рассчитываемое значение $\delta(^{13}C)$ были предложены модели метоксидов Si–O($CH_3$)–Al в 12 различных катионообменных позициях цеолитного каркаса, а для демонстрации эффекта выбора методики на рассчитываемое значение $\delta(^{13}C)$ были выбраны шесть различных функционалов. Изначально все периодические структуры были оптимизированы в плосковолновом базисном наборе. Далее были сконструированы кластерные модели цеолитов, которые потом использовались для расчётов величины $\delta(^{13}C)$. Результаты обозначены как SP. В качестве альтернативного подхода (обозначен как OPT) геометрия кластеров была сперва оптимизирована, после чего были рассчитаны величины $\delta(^{13}C)$.

Результаты вычислений показали, что рассчитанные значения $\delta(^{13}C)$ для метоксидов Si–O($CH_3$)–Al, для неоптимизированных кластеров (SP), находятся в диапазоне 62–63 м.д., что выше экспериментального значения (59 м.д.). Оптимизация геометрии кластеров (OPT) приводит к уменьшению величины $\delta(^{13}C)$ до 58–59 м.д., что соответствует положению сигнала в реальном спектре ЯМР (рис. 1а). Анализ результатов показал, что выбор функционала для расчетов имеет незначительное влияние на результат в случае неоптимизированных кластеров (±0.3 м.д.), но в случае оптимизированных структур разброс определяемых значений $\delta(^{13}C)$ уже составляет ±1.2 м.д. Эффект выбранной модели на значение $\delta(^{13}C)$ во всех случаях составляет ±1.0 м.д. Результаты расчётов показали, что методика PBE0-D3/aug-cc-pVDZ

с оптимизацией кластерных структур является наиболее оптимальной для расчётов химических сдвигов.

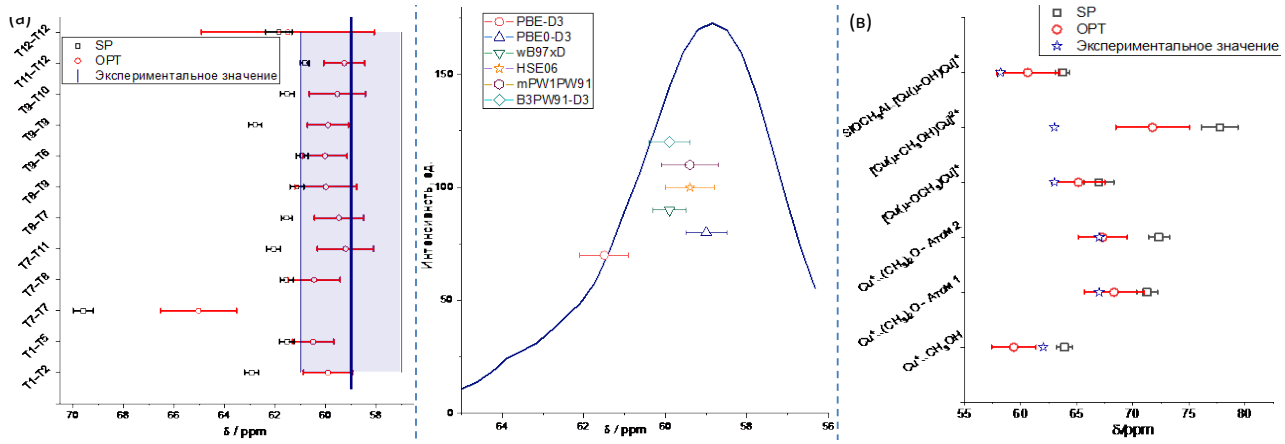



***Рисунок 1.*** *Средние значения химических сдвигов $^{13}C$: (а) метоксидов Si–O(CH₃)–Al, рассчитанных с использованием различных функционалов; (б) метоксидов Si–O(CH₃)–Al, расположенных в различных локациях цеолитной решётки, в сравнении с экспериментально полученным спектром; (в) различных потенциальных продуктов активации метана на поверхности цеолита Cu-ZSM-5.*

Также были проведены расчёты величин δ($^{13}C$) для различных потенциальных интермедиатов активации метана на поверхности медьсодержащего цеолита Cu-ZSM-5 (рис. 1в). Как и в предыдущем случае, оптимизация геометрии кластера ведёт к значениям δ($^{13}C$), которые близки к наблюдаемым экспериментально и приведенным в литературе. Результаты расчётов показали, что наличие атомов меди в структуре увеличивает разброс результатов в зависимости от функционала на ±2.5 м.д.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 20-33-90093.
Авторы выражают благодарности NWO за предоставление доступа к вычислительным ресурсам суперкомпьютера Surfsara.

**Литература:**

[1] Kolganov A. A. et al. JPCC 124 (2020) 6242–6252
[2] Pidko E. A. ACS Catalysis 7 (2017) 4230–4234

## УДм-11
## Новый способ приготовления фотокаталитических систем на основе оксидов/силикатов висмута

Белик Ю.А., Ковалева Е.А., Водянкина О.В.
*Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия*
*belik99q@gmail.com*

Зависимость человечества от ископаемого топлива вызывает беспокойство относительно устойчивости современного производства энергии и его воздействия на окружающую среду. Лучшей альтернативой, способной решить эти проблемы, являются возобновляемые источники энергии. Фотокатализ – это химический процесс поглощения и конвертирования солнечной энергии, которая считается возобновляемой, безопасной и чистой технологией. На текущий момент разработано много фотокаталитических материалов, к ним относятся материалы на основе висмутовых соединений, которые привлекли внимание исследователей благодаря их особой электронной структуре [1]. Семейство силикатов висмута ($Bi_2SiO_5$, $Bi_4Si_3O_{12}$, и $Bi_{12}SiO_{20}$) изучено в меньшей степени по сравнению с другими висмутсодержащими материалами, хотя они также обладают фотокаталитическими свойствами. Фаза метасиликата висмута $Bi_2SiO_5$ наиболее перспективна для создания фотокаталитических композиционных материалов, поскольку обладает перовскитоподобной структурой и более высокой фотокаталитической активностью [2,3].

Настоящая работа направлена на приготовление композитных материалов на основе фаз силикатов висмута через простой процесс формирования полимерного геля, который ранее не применялся в синтезе соединений типа $Bi_xSi_yO_z$, при взаимодействии предшественников Bi и Si с этиленгликолем. Образцы были изучены методом РФА, ИКС, УФ-Вид СДО, низкотемпературной сорбцией азота. Особенности процессов на границе полупроводник/жидкость были исследованы электрохимическими методами. Фотокаталитическая активность была протестирована в модельной реакции фоторазложения родамина Б под облучением ксеноновой лампы (250 Вт).

Независимо от выбранного атомного соотношения Bi/Si или режима термообработки, образцы включают оксиды висмута вместе с фазой $Bi_2SiO_5$. В то же время, режим прокаливания влияет на количественное содержание фаз и их распределение в структуре образца. При 300–400 °C в качестве основной фазы формируется бета-оксид висмута, в то время как при более высоких температурах (≤600 °C) преобладающей фазой в композите является метасиликат висмута – $Bi_2SiO_5$. В образцах, прокаленных при 600 °C 2 ч, увеличение содержания предшественника кремния на стадии синтеза способствует образованию большего количества фазы $Bi_2SiO_5$. Кроме того, было показано, что варьирование как количества предшественника кремния, так и условий термической обработки (длительность и температура), позволяет контролировать удельную площадь поверхности исследуемых композитов (10–100 $м^2/г$).

Проведено квантово-химическое моделирование атомной и электронной структуры межфазной границы метасиликата висмута и β-$Bi_2O_3$. Расчеты проведены в рамках

обобщенно-градиентного приближения теории функционала плотности с использованием функционала PBE, сохраняющих норму псевдопотенциалов Вандербильта и базиса сферических орбиталей в программном пакете OpenMX с применением Гриммовской коррекции для учета ван-дер-Ваальсовых взаимодействий в гибридной структуре. На основании анализа структурных параметров исходных соединений предложена модель интерфейса между поверхностями β-$Bi_2O_3$ (001) и $Bi_2SiO_5$ (100)-(√2x√2)R45, обеспечивающая минимальное напряжение при его формировании ввиду наличия схожих структурных мотивов и близких значений векторов трансляции. Показано, что при формировании интерфейса происходит существенное перераспределение зон в области уровня Ферми по сравнению с объемными фазами β-$Bi_2O_3$ и $Bi_2SiO_5$. Исследованный композит обладает узкой запрещенной зоной ~0,21 эВ, в то время как для бета-оксида висмута наблюдается запрещенная зона шириной 1,31 эВ, а для метасиликата висмута – 2,81 эВ. При этом сохраняется непрямой характер запрещенной зоны (переход М→Г), свойственный фазе оксида висмута. Кроме того, было исследовано влияние спин-орбитального взаимодействия на электронную структуру описываемого нанокомпозита. Наблюдается заметное расщепление уровней вблизи уровня Ферми и в зоне проводимости, характерное также для метасиликата висмута.

Установлено, что конверсия родамина Б для приготовленных фотокатализаторов зависит от размеров частиц фаз и их распределения в композите, спектры поглощения указывают на протекание реакции селективного деэтилирования субстрата.

В работе будет обсуждаться влияние природы и распределения фаз в структуре композита, размеров частиц фаз, а также роль межфазных границ и их возможная структура, предложенная на основе результатов квантово-химического моделирования, на характеристики поглощения синтезированных образцов и их фотокаталитические свойства.

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

**Литература:**

[1] R. He, D. Xu, B. Cheng, J. Yu, W. Ho, Nanoscale Horiz. 3 (2018) 464.
[2] C.-C. Chen, C.-T. Yang, W.-H. Chung, J.-L. Chang, W.-Y. Lin, J. Taiwan Inst. Chem. E. 78 (2017) 157–167.
[3] A. A. Vodyankin, I. P. Ushakov, Yu. A. Belik, and O. V. Vodyankina, Kinet. Catal. 58 (2017) 593–600.

# УДм-12
# Роль Zr,Zr- и Zr,Al- гидридных интермедиатов в реакциях ди- и олигомеризации терминальных алкенов

Бикмеева А.Х.[1], Палатов Э.Р.[2], Ковязин П.В.[1], Парфенова Л.В.[1]
*1 – Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа, Россия*
*2 – Башкирский государственный университет, Уфа, Россия*
*almira.bikmeeva@gmail.com*

Димеры и олигомеры алкенов представляют собой большой класс соединений, которые широко используются в качестве сомономеров при полимеризации этилена, сырья для производства адгезивов, поверхностно-активных веществ, ароматизаторов, синтетических смазочных добавок для топлива и т.д. Разработано достаточно большое количество промышленных процессов для получения олефиновых димеров и олигомеров, в том числе Ziegler-Alfol Process, процесс олигомеризации этилена на хромовых катализаторах фирмы Philips, процесс SHOP, Alfa Select, α-Sablin и т.д. Среди каталитических методов ди- и олигомеризации алкенов, подходы, которые используют системы типа Циглера-Натта, состоящие из металлоценов или постметаллоценов в сочетании с алюминийорганическими или бороорганическими сокатализаторами, имеют большой потенциал для развития. Неоднократно выдвигалась идея, что гидридные комплексы могут быть активными формами катализатора в реакциях ди-, олиго- и полимеризации алкенов [1-4]. Однако этому вопросу в литературе уделено намного меньшее внимание в плане экспериментального изучения структуры возможных аддуктов и интермедиатов этих реакций. Позиционируется, что в данных процессах активными формами катализатора могут быть в том числе гидридные комплексы металлов [1,2]. Поэтому изучение структуры и реакционной способности металлгидридных комплексов, образующихся в данных системах, является актуальной задачей современной химии. Таким образом, целью работы являлось исследование структуры и динамических особенностей биметаллических гидридных интермедиатов, образующихся в системах **I**-$Cp_2ZrCl_2$ – $XAlBu^i_2$ (X=H, $Bu^i$) – активатор и **II**- $[Cp_2ZrH_2]_2$ – $ClAlEt_2$ – активатор (активатор = МАО, $(Ph_3C)[B(C_6F_5)_4]$ или $B(C_6F_5)_3$).

Установлено, что данные системы при соотношении исходных компонентов [Zr]:[Al]:[MAO]:[алкен-1]=1:3:30:(100-2000) при 40-60°С приводят к образованию димеров α-олефинов по типу «голова к хвосту» с выходами 65-98% [4] (рис. 1). Применение в каталитических системах **I** и **II** бороорганических активаторов изменяет хемоселективность реакции. Так, в реакционной системе $Cp_2ZrY_2$ (Y=H, Cl) – $ClAlEt_2$ – $(Ph_3C)[B(C_6F_5)_4]$ – алкен-1 при соотношении [Zr]:[Al]:[B]:[алкен-1]=(1-4):16:1:(100-1000) при 40-60°С наблюдается образование димеров (30-67%) и олигомеров алкенов с числом звеньев до 7 (33-65%). Использование $B(C_6F_5)_3$ в качестве активатора способствует образованию только димерных продуктов [5].

С помощью ЯМР-спектроскопии нами показано, что в системах $Cp_2ZrY_2$ (Y= H, Cl) – ОАС – активатор – алкен-1 происходит образование бициркониевого комплекса [6], способного координироваться с МАО или $(Ph_3C)[B(C_6F_5)_4]$, $B(C_6F_5)_3$ и давать высокомолекулярные аддукты

x[$Cp_2ZrH_2$·$Cp_2ZrHCl$·$ClAlR_2$]·[активатор], активные по отношению к алкену [4,5]. Проведена оценка гидродинамических радиусов и объемов комплексов через коэффициенты диффузии, определенные с помощью эксперимента DOSY. В результате найдено, что гидродинамические радиусы биметаллических комплексов находятся в пределах 4,2-4,9 Å. С появлением борсодержащих активаторов радиус молекул образующихся аддуктов существенно увеличивается и достигает 17,2 Å для тяжелой фракции, что свидетельствует об образовании полимероподобных агрегатов. Установлено, что именно Zr,Zr- гидридный комплекс выступает в качестве прекурсора каталитически активных центров реакции димеризации, на которых происходят согласованные процессы гидрометаллирования алкенов, внедрения второй молекулы субстрата и обрыва цепи по типу β-H элиминирования. Направление олигомеризации реализуется за счет участия катионных Zr,Al-гидридных интермедиатов [5].

Таким образом, нами впервые экспериментально доказано, что направления димеризации и олигомеризации алкенов в системах на основе цирконоценов и АОС реализуются при участии различных типов активных интермедиатов: высокомолекулярные агрегаты бис-циркониевых гидридных комплексов оказались ключевыми интермедиатами димеризации алкенов, тогда как катионные Zr,Al-гидриды приводят к образованию олигомеров. На основании исследований предложен вероятный механизм реакции.

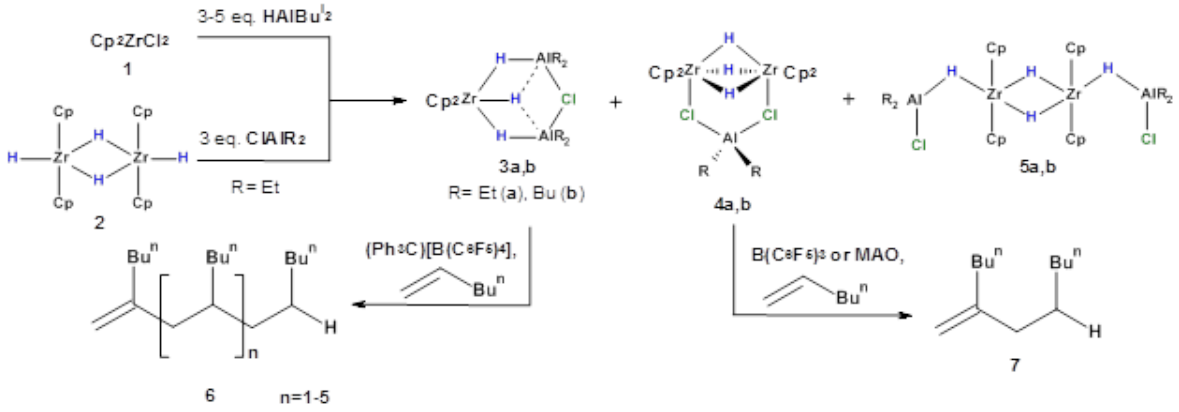



*Рис. 1. Биметаллические Zr,Zr- и Zr,Al- интермедиаты – каталитически активные центры реакций димеризации и олигомеризации алкенов*

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 19-73-10122.

**Литература:**

[1] Chen E.Y.-X., Marks T.J. // Chem. Rev. 2000. V.100. P. 1391-1434.
[2] Collins R.A., Russell A.F. and Mountford P. // Appl. Petrochem. Res. 2015. V.5. P. 153-171.
[3] Nifant'ev I.E., P. Ivchenko P.V. // Polymers. 2020. V.12. P. 1082.
[4] Parfenova L.V., Kovyazin P.V., Bikmeeva A.Kh. // Molecules. 2020. V.25. P. 2216.
[5] Parfenova L.V., Kovyazin P.V., Bikmeeva A.Kh., Palatov E.R. // Catalysts. 2021. V.11. P. 39.
[6] Parfenova L.V., Kovyazin P.V., Tyumkina T.V., Islamov D.N., Lyapina A.R., Karchevsky S.G., Ivchenko P.V. // J. Organomet. Chem. 2017. V.851. P. 30-39.

# УДм-13
# Сравнение методов установления силы кислотности арилдифторборанов – мягких гомогенных кислот Льюиса

Шмаков М.М.[1], Приходько С.А.[1], Пешков Р.Ю.[2], Адонин Н.Ю.[1]
*1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*
*2 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*
*shmakov@catalysis.ru*

В настоящее время, несмотря на значительное количество исследований, проводимых в области кислотного катализа, существует запрос на создание кислот Льюиса с регулируемой силой активного центра катализатора. Использование подобных веществ позволяет управлять селективностью процессов, проводимых в мягких условиях, что актуально в области тонкого органического синтеза. Бороорганические кислоты Льюиса являются перспективными соединениями, отвечающими предъявляемым требованиям. Варьирование заместителей ближнего порядка в окружении атома бора позволяет проводить грубое регулирование кислотных свойств, в том время как изменение структуры заместителей в органическом остове открывает возможности тонкой настройки кислотности соединения (рис. 1).

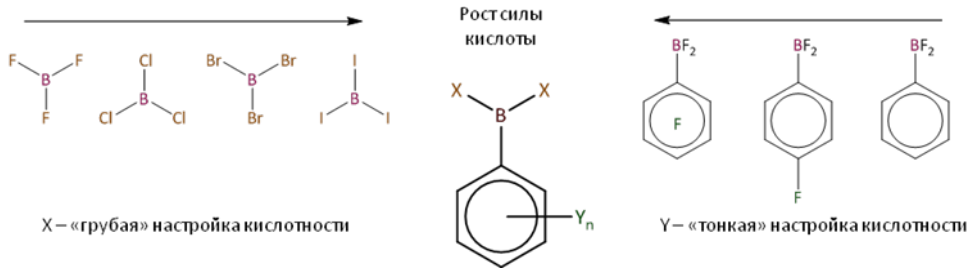



*Рис. 1. Качественные ряды увеличения кислотности некоторых кислот Льюиса*

Существенным препятствием, стоящим на пути измерения льюисовской кислотности, является неоднородность методов и результатов её измерения. Это связано с разницей выбора модельных зондов, вовлекаемых во взаимодействие кислота-основание. Так, классическими методами установления силы борсодержащих кислот Льюиса являются методы Гутманна-Беккета и Чаилдса, основанные на измерении отклика молекулярного зонда методом ЯМР-спектроскопии, где в качестве модельных оснований используются оксид триэтилфосфина и кроновый альдегид соответственно [1]. Данные методы используются рядом исследователей, однако анализ литературы показывает неоднородность их количественной сходимости при наличии явной корреляции результатов измерений. Относительно недавно было предложено использование общего индекса электрофильности для оценки силы кислот Льюиса, где было установлено, что данный параметр, получаемый на основе значений энергий ВЗМО и НВМО, отлично показывает взаимодействие рассматриваемой кислоты Льюиса с мягкими основаниями [2].

В рамках данной работы проводилось систематическое измерение кислотности ряда арилдифторборанов методами Гутманн-Беккета и Чаилдса, а также расчет общего индекса электрофильности для рассматриваемых соединений и сравнение полученных результатов с данными каталитической активности исследуемых кислот Льюиса.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 19-43-543003.

**Литература:**

[1] I.B. Sivaev, V.I. Bregadze, Coord. Chem. Rev. 270–271 (2014) 75–88
[2] A.R. Jupp, T.C. Johnstone, D.W. Stephan, Dalton Trans. 20(47) (2018) 7029-7035.

## УДм-14
## Структурная динамика атомных кластеров золота

Елисеев Е.А., Пичугина Д.А.
*Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия*
*eliseewegor@yandex.ru*

Нанокластеры переходных металлов представляют существенный научно-практический интерес вследствие проявления квантовых эффектов пространственного удерживания и широкого диапазона применений, в частности в катализе. Основную роль в определении оптических и каталитических свойств играет размер, структура и заряд кластера. Не менее важно понимание способности кластера изменять свое строение в режиме проведения реакции. Достаточно важной является возможность предсказывать, контролировать и характеризовать свойства подобных структур расчетными методами квантовой химии [1]. Несмотря на активные исследования в области установления строения различных кластеров, в частности золота, современными физико-химическими экспериментальными методами и расчетными методами, возможность изменения их структуры (структурная деформация) является открытым вопросом.

В докладе будут представлены результаты квантово-химического моделирования структурной деформации атомных кластеров золота на примере $Au_{10}$. Особое внимание будет уделено расчетам сечений поверхности потенциальной энергии, соответствующим переходу между плоскими (2D) изомерами и объемными (3D) изомерами. Методами силовых полей (потенциал Gupta [2], алгоритм оптимизации – ABC) были построены и соптимизированы методом PBE0/Λ-basis структуры нейтральных незащищённых кластеров $Au_{10}$ размером от 4 до 9 Å. Построения структур кластеров различных линейных размеров были проведены с помощью программы ABCluster, оптимизация, сканирование и расчеты гессианов – в квантово-химическом вычислительном пакете «Природа» [3–6].

В ходе исследования конфигурационного пространства был выделен ряд структур (рис. 1).

Исследование конфигурационного пространства кластеров $Au_{10}$ позволило также выявить переходы между различными конфигурациями плоских кластеров, обладающих наименьшей энергией [7]. Найдены переходные состояния, соответствующие этим процессам, а также переходам между наиболее часто генерируемыми в ходе реализации метода силовых полей неплоскими структурами; рассчитаны константы скорости, исследована каталитическая активность структур на модельной реакции окисления CO.

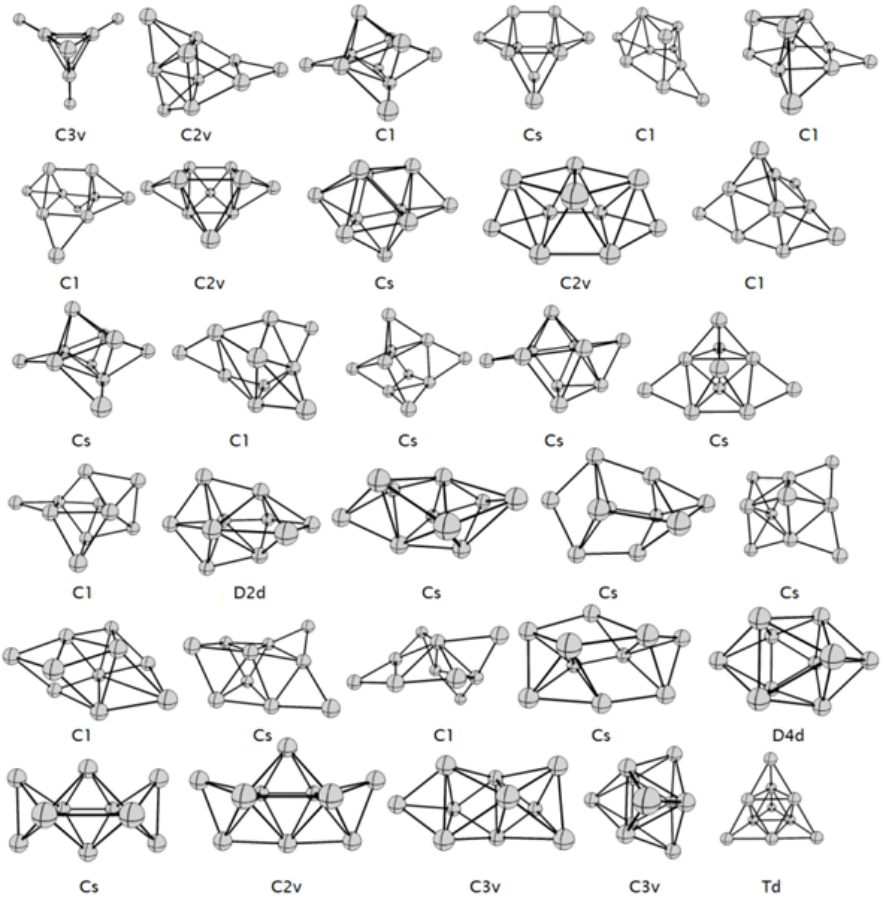



*Рис. 1. Оптимизированные структуры нейтральных кластеров $Au_{10}$, полученных при построении в ходе реализации алгоритма ABC, в порядке возрастания энергии. Указаны точечные группы симметрии кластеров.*

**Литература:**

[1] Chaban, V. // Annealing relaxation of ultrasmall gold nanostructures. Chemical Physics Letters, 2015, 618, 46–50. doi:10.1016/j.cplett.2014.10.070.
[2] Gupta, R. P. // Lattice relaxation at a metal surface. Physical Review B, 1981, 23(12), 6265–6270. doi:10.1103/physrevb.23.6265.
[3] Zhang, J.; Dolg, M. ABCluster: The Artificial Bee Colony Algorithm for Cluster Global Optimization. Phys. Chem. Chem. Phys., 2015, 17, 24173–24181.
[4] Zhang, J.; Dolg, M. Global Optimization of Clusters of Rigid Molecules Using the Arti-ficial Bee Colony Algorithm. Phys. Chem. Chem. Phys., 2016, 18, 3003–3010.
[5] Zhang, J.; Glezakou, V.-A.; Rousseau, R.; Nguyen, M.-T. NWPEsSe: An Adaptive-Learning Global Optimization Algorithm for Nanosized Cluster Systems. J. Chem. Theo-ry Comput., 2020, 16, 3947–3958.
[6] Laikov, D. N., & Ustynyuk, Y. A. PRIRODA-04: a quantum-chemical program suite. New possibilities in the study of molecular systems with the application of parallel computing. Russian Chemical Bulletin, 2005, 54(3), 820–826. doi:10.1007/s11172-005-0329-x.
[7] Pichugina, D. A., Lanin, S. N., Kovaleva, N. V., Lanina, K. S., Shestakov, A. F., & Kuz'menko, N. E. Effect of the structure and charge of Au10 clusters on adsorption of hydrocarbons. Russian Chemical Bulletin, 2010, 59(11), 2039–2046. doi:10.1007/s11172-010-0352-4.

# УДм-15
# Трансформация солей палладия в процессе синтеза катализатора селективного гидрирования

Ласкин А.И., Ильясов И.Р., Ламберов А.А.
*Химический институт им. А.М. Бутлерова КФУ, Казань, Россия*
*artemka166@mail.ru*

Нанесенные на оксид алюминия палладиевые катализаторы широко используются в процессах селективного гидрирования ацетиленовых и диеновых углеводородов в олефинсодержащих потоках. Синтез данных катализаторов состоит из ряда последовательных стадий. Это приготовление раствора соли палладия, нанесение соли на поверхность носителя, осушка и термическая обработка. При этом взаимодействие между прекурсором и носителем может происходить на стадии пропитки и последующих термических обработок в результате обмена лигандов с функциональными группами носителя. Данные взаимодействия играют ключевую роль в конечных свойствах активной металлической фазы, определяя её морфологию, электронные свойства и, в конечном счете, эксплуатационные характеристики катализатора. Это определяет важность исследования процессов адсорбции и трансформации солей палладия на поверхности оксидных носителей и формирующейся активной фазы на всех стадиях синтеза.

Синтез катализаторов заключался в нанесении на поверхность δ-$Al_2O_3$ ацетата и ацетилацетоната палладия из органических растворителей методом пропитки с последующей активацией в восстановительной или последовательных окислительной и восстановительной атмосферах. Исследование трансформации активной фазы и её влияния на активность катализаторов было проведено с помощью методов хемосорбционного титрования монооксидом углерода, температурно-програмируемого восстановления водородом и температурно-программируемого окисления кислородом, совмещенные с масс-спектроскопией, зондовой ИК-спектроскопией, просвечивающей электронной спектроскопией.

Исследование трансформации нанесённых на оксид алюминия солей палладия в процессе термической обработки в восстановительной атмосфере показало, что процесс восстановления ацетилацетоната палладия, нанесённого на поверхность носителя, сопровождается взаимодействием прекурсора металла с гидроксильными группами по механизму «термолиза с переносом протона» и протеканием процесса восстановления ацетилацетоната палладия в результате стадийного механизма на границе раздела соль металла - оксид алюминия с формированием восстановленной формы палладия и ацетилацетона, который далее взаимодействует с близлежайшими кислотными центрами Льюиса с формированием $[Al(acac)_x]_s^{(3-x)+}$, и при более высоких температурах восстанавливается до ацетона. В случае восстановления нанесённого ацетата палладия на поверхности оксида алюминия протекают: взаимодействие ацетата палладия с гидроксильными группами по механизму термолиза с переносом протона; процесс восстановление ацетата палладия с формированием восстановленного палладия и уксусной

кислоты; восстановление ацетата палладия в результате стадийного механизма с формированием восстановленной формы палладия и уксусной кислоты, которая далее взаимодействует с кислотными центрами Льюиса с формированием $[Al(OAc)]_s^{(3-x)+}$, который в свою очередь при более высоких температурах восстанавливается до ацетальдегида. Исследование трансформации нанесённых на оксид алюминия солей палладия в процессе термической обработки в окислительной атмосфере показало, что взаимодействия ацетата и ацетилацетоната палладия с гидроксильными и льюисовскими центрами протекают по механизмам термолиза с переносом протона и диссоциативной адсорбции с формированием связи Pd-O-Al. Данные процессы протекают при температурах ниже термической деструкции не нанесённых солей палладия и приводят к формированию кластеров оксида палладия и палладий-алюминатных фаз. Дополнительно в процессе термической обработки в окислительной атмосфере отмечается термическое разложение ацетата и ацетилацетоната палладия с формированием кристаллических фаз оксида палладия. Взаимодействие ацетилацетоната палладия с кислотными центрами Льюиса на стадии нанесения по механизму диссоциативной адсорбции в совокупности с протеканием реакции по механизму «термолиза с переносом протона» на стадии термообработки приводит к формированию плохо-окристаллизованных частиц палладия, имеющих уплощенную форму. Отсутствие взаимодействия ацетата палладия с кислотными центрами на стадии нанесения и менее интенсивное взаимодействие с ними в процессе термической обработки, по сравнению с ацетилацетонатом палладия, сопровождается агломерацией палладия с формированием только хорошо-окристаллизованных частиц сферической и овальной формы. Плохо-окристаллизованные частицы палладия уплощенной формы для ацетилацетонатных образцов характеризуются наличием координационно-ненасыщенных поверхностных атомов палладия с низкой электронной плотности, по сравнению с ацетатной системой. Это приводит к прочной хемосорбции диенового и алленового углеводородов на поверхности частиц палладия и последующей низкой активности и селективности катализаторов.

# УДм-16
# Гидрирование ацетилена на катализаторе Pd-Zn/Сибунит: влияние растворителя

Глыздова Д.В., Афонасенко Т.Н., Шляпин Д.А.
*Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН, Омск, Россия*
*dariavl@ihcp.ru*

Переработка природного и попутного нефтяных газов в более ценные углеводороды является важной научно-технической задачей. Одной из GTL технологий («gas-to-liquid» - газ в жидкость) по переработке газа в этилен и/или компоненты моторных топлив выступает разработка фирмы Synfuels Int. Inc. [1]. Согласно указанной технологии, газ подвергают окислительному пиролизу с получением ацетилена, который поглощают растворителем и превращают в этилен путём жидкофазного гидрирования на биметаллических палладиевых катализаторах (Pd-Ag, Pd-Zn, Pd-Mn, Pd-Au и др.). Стоит отметить, что аппаратурное оформление процесса газофазного гидрирования проще, чем жидкофазного. Поэтому существует необходимость сопоставления показателей селективности образования этилена, достигаемых при гидрировании газовой смеси, обогащённой ацетилена, в присутствии растворителя и в газофазном режиме [2] (как перспективном варианте осуществления стадии гидрирования технологии Synfuels). Также, необходимо отметить, что в литературе отсутствуют сведения о том, как монооксид углерода влияет на свойства биметаллических палладиевых катализаторов жидкофазного гидрирования ацетилена. В связи с вышеизложенным цель данной работы состояла в изучении влияния присутствия растворителя N-метил-2-пирролидона (NMP) и добавки монооксида углерода на каталитические свойства биметаллических Pd-Zn катализаторов, нанесённых на углеродный материал Сибунит, в реакции гидрирования смеси ацетилен-водород.

В качестве носителя применяли углеродный композит Сибунит ($S_{БЭТ}$ = 336 $м^2/г$). Образцы 0.5%Pd-0.31%Zn/Сибунит катализаторов готовили методом пропитки по влагоёмкости из растворов нитратов палладия и цинка ($Pd(NO_3)_2$ и $Zn(NO_3)_2$) с последующими стадиями сушки на воздухе (120°C, 3 ч) и восстановления в токе $H_2$ (500°C, 5 ч). Гидрирование модельной газовой смеси (4 об.% $C_2H_2$ и 96 об.% $H_2$) проводили в проточном режиме в интервале температур от 25 до 95°C. Для газофазного процесса применяли стеклянный реактор диаметром 1 см. Жидкофазное гидрирование проводили во встряхиваемом (частота качаний 7–8 $с^{-1}$) безградиентном реакторе в среде NMP [3]. В некоторых экспериментах в реакционную смесь добавляли монооксид углерода в количестве от 0.125 до 1.75 об.%.

Pd-Zn/Сибунит образцы проявили меньшую активность в реакции жидкофазного гидрирования ацетилена по сравнению с газофазным процессом, что, по-видимому, обусловлено высокой растворимостью ацетилена в NMP. Селективность образования этилена на Pd-Zn/Сибунит при $X(C_2H_2)$ < 80% составляет ~ 74 %, что на ~ 12 отн.% превышает избирательность действия Pd/Сибунит, и не зависит от присутствия растворителя. При высоких конверсиях ацетилена (более ~ 80%) селективность по этилену значительно

снижается (до 55% при T = 95°C) в условиях газофазного гидрирования ацетилена и, напротив, значительно увеличивается (до 87% при T = 95°C) при проведении реакции в среде NMP (рис. 1а). Предполагается, что эффективное подавление превращений этилена на Pd-Zn/Сибунит в условиях жидкофазного гидрирования обусловлено как различной растворимостью алкенов и алкинов в NMP, так и селективным действием биметаллических PdZn-центров.

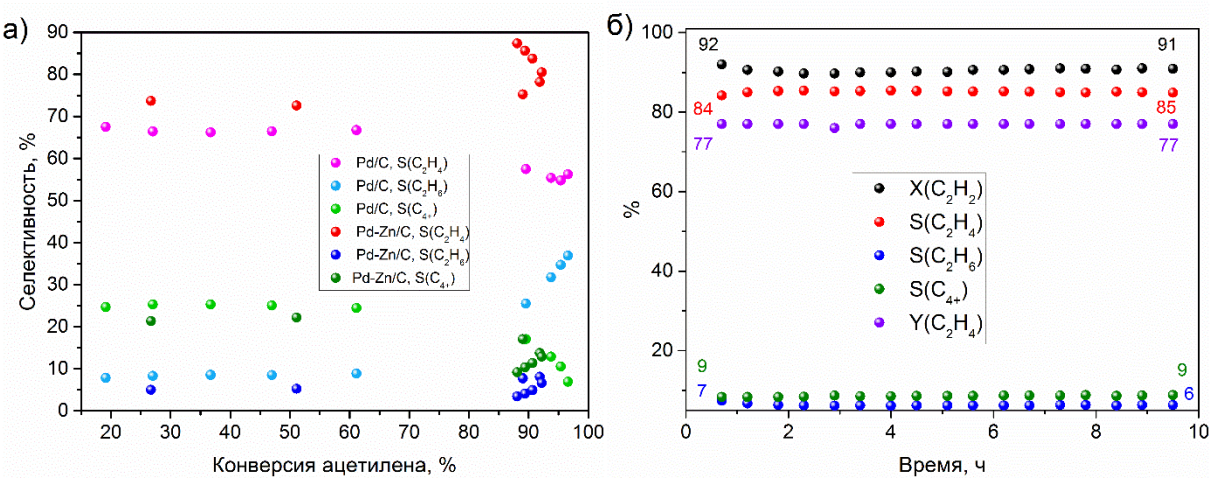



*Рис. 1. Каталитические свойства 0.5%Pd/Сибунит и 0.5%Pd-0.31%Zn/Сибунит катализаторов в реакции жидкофазного гидрирования ацетилена в среде NMP (состав смеси: 4 об.% $C_2H_2$ и 96 об.% $H_2$): а) зависимость селективности от конверсии ацетилена; б) стабильность свойств Pd-Zn/Сибунит при T = 85°C*

Добавление в реакционную среду монооксида углерода, который является газофазным модификатором процесса гидрирования [4], не приводит к значимому изменению селективности образования этилена на Pd-Zn/Сибунит катализаторе при проведении гидрирования в среде растворителя. Отсутствие модифицирующего действия CO, по-видимому, связано с тем, что электронный и геометрический эффекты, которые оказывает CO на центры палладия, в значительной степени уже реализуются в системе Pd-Zn/Сибунит за счёт образования биметаллических частиц тетрагональной фазы PdZn.

Установлено, что в условиях жидкофазной реакции при длительном воздействии реакционной среды (10 часов) Pd-Zn/Сибунит катализатор демонстрирует высокую устойчивость каталитических свойств с выходом этилена 77% (рис. 1б).

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390008-4).

**Литература:**

[1] Patent US8410015B2, USA. 2013.
[2] Hou R. et al. // Ind. Eng. Chem. Res. 2013. V. 52. P. 13305−13312.
[3] Glyzdova D.V. et al. // Applied Catalysis A: General. 2018. V. 563. P. 18-27.
[4] Шляпин Д.А. и др. // Кинетика и Катализ. 2019. Т. 60. N 4. С. 479-485.

## УДм-17

# Изучение модельного массивного Pd-Au/Ir катализатора в реакции окисления CO методами *in situ* РФЭС и масс-спектрометрии

Четырин И.А.[1], Бухтияров А.В.[1], Федоров А.Ю.[1], Просвирин И.П.[1], Шаворский А.[2], Зубавичус Я.В.[1], Бухтияров В.И.[1]

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

*2 – MAX IV Laboratory, Lund University, Лунд, Швеция*

*chia@catalysis.ru*

Биметаллические системы представляют большой интерес, как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения, благодаря своим каталитическим, электронным и оптическим свойствам, которые могут значительно отличаться от соответствующих монометаллических систем. Хорошо известно, что биметаллические катализаторы проявляют более высокую стабильность, активность и селективность в различных реакциях по сравнению с монометаллическими [1-2]. Хорошим примером, подтверждающим это утверждение, являются биметаллические катализаторы Pd-Au, которые проявляют чрезвычайно высокую активность в ряде промышленных реакций. Это привело к появлению большого числа работ, посвященных Pd-Au системам, которые показали, что не только соотношение металлов, но и температура прокаливания будет влиять на состав поверности, приводя к существенным различиям между атомными соотношениями Au/Pd в объеме и на поверхности [1-2]. Кроме того, состав поверхности может изменяться под воздействием реакционной смеси за счет обогащения поверхности одним из металлов. Очевидно, что для выяснения влияния вышеупомянутых эффектов на каталитические свойства необходимо подробное *in situ* исследование структуры и состава поверхности биметаллических Pd-Au катализаторов, чтобы понять природу активных центров и помочь оптимизировать состав катализатора для достижения лучшей активности, селективности и стабильности.

Методом последовательного термического вакуумного напыления на поверхности монокристалла Ir(111) была приготовлена тонкая пленка Pd-Au (~4-5 нм). Поверхность монокристалла предварительно отчищалась от возможных примесей травлением ионами аргона с последующим нагревом до 1100 °C. Полученную пленку нагревали в вакууме до температуры 450 °C для формирования сплава Pd-Au. Образование сплава подтверждается смещением линий Pd3d и Au4f в сторону более низких энергий связи от 335,0 и 83,9 эВ до 334,8 и 83,6 эВ соответственно [1]. Все in situ РФЭС эксперименты проводились на канале HIPPIE синхротрона MAX IV (Лунд, Швеция). Эксперименты проводились в условиях сверхвысокого вакуума и при давлении реакционной среды 0,5 мбар ($CO+O_2$) при различных температурах. Сначала образец ступенчато нагревали от комнатной температуры до 300 °C, а затем охлаждали в реакционной смеси обратно до комнатной температуры. РФЭ-спектры регионов Pd3d, Au4f, C1s, O1s и Ir4f были измерены для различных кинетических энергий электронов (300, 450 и 600 КЕ) с целью исследования распределения элементов, а также их индивидуальных состояний по глубине образца.

## УДм-17

С помощью метода РФЭС в режиме *in situ* было исследовано перераспределение атомных концентраций Au и Pd на поверхности образца в ходе реакции окисления CO. Было проанализировано влияние различных условий реакции на образование и эволюцию различных состояний Pd и Au, а также различных состояний углерода и кислорода. Также следует отметить, что по данным масс-спектрометрии биметаллическая Pd-Au пленка проявляет каталитическую активность в реакции окисления CO при температурах выше 200 °C.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 19-13-00285.

**Литература:**

[1] C.W. Yi, K. Luo, T. Wei, D.W. Goodman, J. Phys. Chem. B. 109. (2005) 18535.
[2] A. Wang, X.Y. Liu, C.-Y. Mou, T. Zhang, J. Catal. 308. (2013) 258.

# УДм-18
# Влияние состава пропиточного раствора на кислотные и гидрирующие свойства NiMo цеолитных катализаторов гидрокрекинга

Ревякин М.Е., Казаков М.О., Надеина К.А., Ватутина Ю.В., Климов О.В., Носков А.С.
*Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*
*m.reviakin@g.nsu.ru*

Катализаторы, используемые в процессе гидрокрекинга (ГК), имеют бифункциональную природу, так как содержат в своем составе цеолит и гидрирующий компонент (Ni-Mo(W)-S или Pt, Pd). Баланс между кислотной и гидрирующей функцией определяет активность и селективность катализаторов ГК и выход продуктов процесса. Катализаторы с более высокой кислотностью, но более слабой гидрирующей активностью, будут обеспечивать получение легких продуктов, таких как нафта и газы, в то время как катализаторы с более низкой кислотностью и повышенной гидрирующей активностью будут иметь более высокую селективность по отношению к средним дистиллятам. В настоящее время внимание исследователей направлено на разработку подходов к регулированию гидрирующих и кислотных свойств катализаторов ГК. Целью данного исследования было изучение влияния состава пропиточного раствора на физико-химические и каталитические свойства NiMo-цеолитных катализаторов гидрокрекинга. Для достижения этой цели была приготовлена серия образцов с использованием различных пропиточных растворов (предшественники Ni и Mo, фосфорная кислота, лимонная кислота, диэтиленгликоль).

Носитель для катализаторов ГК (30 мас.% цеолита) был приготовлен смешением цеолита USY и AlOOH с последующей пептизацией, экструзией, сушкой и прокаливанием. Катализаторы NiMo/USY-$Al_2O_3$ (10.0 мас.% Mo и 3.0 мас.% Ni) получали пропиткой носителя по влагоёмкости водными растворами, содержащими предшественники Ni и Mo с различными добавками. Все образцы исследовали методами низкотемпературной адсорбции азота, ОЭС-ИСП, РФА, ПЭМВР, ТПВ, ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина. Для оценки каталитических свойств образцы тестировали в модельных реакциях гидрообессеривания дибензотиофена (ДБТ) и гидрирования нафталина (240°C; 3.5 МПа; 20 $ч^{-1}$; $H_2$/сырье 200 об./об.), а также гидрокрекинга н-декана (330°C и 350°C; 3.5 МПа; 8 $ч^{-1}$; $H_2$/сырье 500 об./об.).

***Таблица 1***. Характеристики исследуемых образцов

| Образец | Пропиточный раствор NiMo | Содержание, мас.% | | | $S_{БЭТ}$, $м^2/г$ | $V_{пор}$, $см^3/г$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Ni | Mo | P | | $V_{общ}$ | $V_{микро}$ |
| Носитель | - | - | - | - | 415 | 0.70 | 0.07 |
| NiMo | Последовательно Mo→прокаливание→Ni | 2.7 | 9.4 | - | 328 | 0.54 | 0.06 |
| NiMo+ЛК | Ni + Mo + ЛК | 2.6 | 9.4 | - | 357 | 0.57 | 0.06 |
| NiMo+РА | Ni + Mo + РА | 2.9 | 10.0 | 2.0 | 306 | 0.50 | 0.06 |
| NiMo+ЛК+ДЭГ | Ni + Mo + ЛК + ДЭГ | 2.7 | 9.6 | - | 356 | 0.58 | 0.07 |
| NiMo+ЛК+РА | Ni + Mo + ЛК + РА | 2.6 | 9.5 | 1.8 | 328 | 0.51 | 0.07 |
| ЛК – лимонная кислота; РА – фосфорная кислота; ДЭГ – диэтиленгликоль | | | | | | | |

Описание и текстурные характеристики носителя и соответствующих катализаторов представлены в таблице 1. Согласно полученным результатам, катализаторы имеют практически одинаковое содержание металлов и довольно близкие текстурные характеристики. Следует отметить, что значительного уменьшения объема микропор после нанесения металлов для всех исследуемых образцов не наблюдается.

Результаты ПЭМВР и ТПВ показывают, что состояние и морфология нанесенных Ni и Mo для катализаторов, полученных с пропиточными растворами различного состава, отличаются. В то же время пропитка различными растворами влияет и на кислотные свойства катализаторов. Согласно данным ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина присутствие лимонной кислоты в пропиточном растворе приводит к увеличению концентрации БКЦ по сравнению с образцами, полученными с использованием остальных пропиточных растворов.

*Таблица 2. Каталитические свойства исследуемых образцов*

| Образец | Гидрирующая функция | | Кислотная функция | |
|---|---|---|---|---|
| | Конверсия, % | | Конверсия н-декана, % | |
| | ДБТ | Нафталин | 330°C | 350°C |
| NiMo | 41.7 | 48.2 | 32.2 | 45.3 |
| NiMo+ЛК | 46.1 | 48.6 | 33.8 | 46.9 |
| NiMo+РА | 31.9 | 50.3 | 37.9 | 51.7 |
| NiMo+ЛК+ДЭГ | 45.7 | 54.4 | 35.7 | 47.5 |
| NiMo+ЛК+РА | 33.7 | 53.4 | 37.5 | 50.9 |

Изменение гидрирующих и кислотных свойств катализаторов ГК, полученных с использованием различных пропиточных растворов, приводит к изменению каталитических свойств (таблица 2). Таким образом, варьирование состава пропиточных растворов на стадии нанесения металлов может влиять как на гидрирующую, так и на кислотную функцию бифункционального катализатора гидрокрекинга. Этот подход может быть использован для регулирования гидрирующих и кислотных свойств цеолитных катализаторов гидрокрекинга.

**Благодарности:** Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН

## УДм-19
## Исследование фотокаталитических свойств $RbTe_{1.5}W_{0.5}O_6$

Корягин А.В.[1], Фукина Д.Г.[1], Сулейманов Е.В.[1], Королева А.В.[2], Жижин Е.В.[2]
*1 – Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
*2 – Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*
*kor-andrey14@yandex.ru*

Одним из наиболее перспективных методов очистки воды является фотокаталитическое разложение органических загрязнений. Принцип работы фотокатализа основан на активации полупроводника светом и последующей генерации пары электрон – дырка. Максимум интенсивности излучения солнечного спектра находится в диапазоне 2.0–2.2 эВ, соответственно целесообразно использовать фотокаталитические материалы с такой шириной запрещенной зоны. В рамках данной задачи фазы со структурой β-пирохлора представляют практический интерес, так как обладают устойчивой структурой и позволяют варьировать состав и физические свойства в широких пределах. Ранее уже была исследована фотокаталитическая активность некоторых пирохлороподобных соединений в видимом диапазоне света и показана их эффективность в отношении разложения воды и органических примесей [1] [2] [3].

Нами были получены и исследованы соединения $ATe^{4+}_{0.5}Te^{6+}_{1.5-x}M^{6+}_xO_6$ (A=Rb, Cs, $M^{6+}$=Mo, W) со структурой β-пирохлора, среди которых соединения состава $RbTe_{1.5}W_{0.5}O_6$ и $CsTeMoO_6$ могут поглощать энергию ~ 2.51 эВ, что соответствует видимой области спектра и делает их крайне привлекательными для применения в качестве фотокатализаторов [4]. Эксперимент по разложению красителей метиленового синего и метилового оранжевого под воздействием видимого света с использованием $RbTe_{1.5}W_{0.5}O_6$ и $CsTeMoO_6$, соответственно, показал наличие фотокаталитической активности. Максимальная конверсия красителей наблюдалась для образцов порошков, диспергированных в планетарной мельнице в течение 16 часов с размером частиц около 700 нм (рис 1).

Исследование влияния строения красителя на процесс фотокаталитического окисления показало, что метиленовый синий и родамин Ж окисляются в присутствии фотокатализатора $RbTe_{1.5}W_{0.5}O_6$ более эффективно, чем метиловый оранжевый (рис 2). Вероятно, это связано с природой строения красителей, так метиленовый синий и родамин Ж при диссоциации в водных растворах имеют положительный заряд, а метиловый оранжевый – отрицательный. Соединение $CsTeMoO_6$ показало значительную адсорбцию метиленового синего по сравнению с $RbTe_{1.5}W_{0.5}O_6$ (98% и 39% соответственно).

Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и растровой электронной микроскопии (РЭМ) исследованы особенности изменения состава соединения в ходе реакции фотоокисления на поверхности и в объеме, и при последующей регенерации образца. Результаты исследования образца показали, что состав поверхности приготовленного порошка $RbTe_{1.5}W_{0.5}O_6$ отличается от объемного и характеризуется завышенным количеством атомов рубидия: 11.7 ат% и 18.41 ат%, соответственно. Однако после процесса фотоокисления количество атомов Rb на поверхности снижается до 8.45 ат%, тогда как количество атомов Te и W остается практически постоянным. Отжиг отмытого образца при 400$^oC$ приводит к практически полному восстановлению концентрации рубидия на поверхности образца - 17.02 ат %.

Фотокаталитическое окисление красителей не наблюдалось на образце с пониженным содержанием атомов Rb на поверхности, и процесс начинался только после регенерации порошка отжигом (рис 1). Вероятно, атомы рубидия играют ключевую роль в процессе генерации электронно-дырочных пар и образования радикалов, приводящих к реакциям фотоокисления. Сохранение фазы соединения β-пирохлора $RbTe_{1.5}W_{0.5}O_6$ после фотокаталитического процесса и регенерации подтверждалось методами рентгенофазового анализа (РФА) и РЭМ с применением рентгеновского микроанализа.

Генерирование радикалов на поверхности образца $RbTe_{1.5}W_{0.5}O_6$ под действием источника света было доказано путем измерения спектров флуоресценции 2-гидрокси терефталевой кислоты (рис 3), которая образуется в процессе взаимодействия OH• радикалов и терефталевой кислоты.

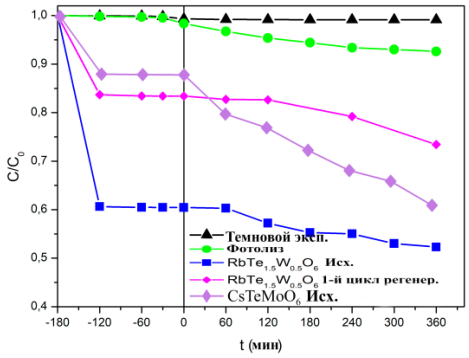



*Рис. 1. Кинетические кривые фотокаталитического разложения*

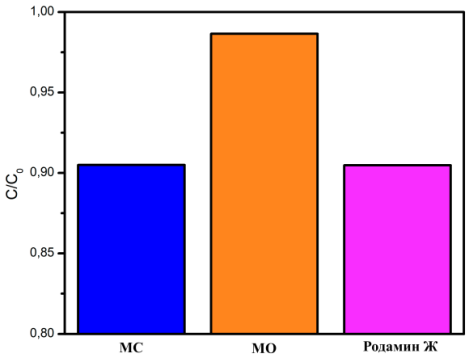



*Рис. 2. Результаты фотокаталитического разложения различных красителей с использованием порошка $RbTe_{1.5}W_{0.5}O_6$*

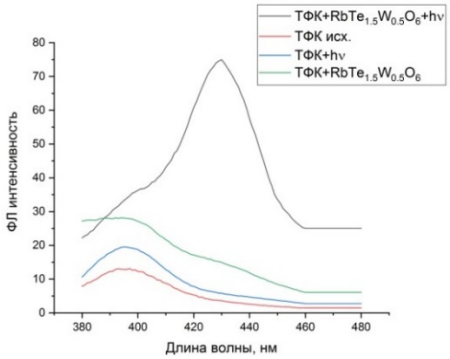



*Рис. 3. Спектры флуоресценции растворов терефталиевой кислоты*

**Благодарности:** Данная работа была поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (0729-2020-0053), выполнена с использованием оборудования ЦКП «Новые материалы и ресурсосберегающие технологии» (ННГУ им. Н.И. Лобачевского). Исследование РФЭС было проведено Центром «Физические методы исследования поверхности» научный парк (Санкт-Петербургский государственный университет).

**Литература:**

[1] Kudo A., Miseki Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting // Chem. Soc. Rev. 2009. T. 38. C. 253–278.

[2] Kako T., Kikugawa N., Ye J. Photocatalytic activities of $AgSbO_3$ under visible light irradiation // Catal Today. 2002. T. 131. C. 197–202

[3] Ikeda S., Itani T., Nango K., Matsumura M. Overall water splitting on tungsten-based photocatalysts with defect pyrochlore structure // Cat. Let. 2004. T.98. C. 229–233.

[4] Fukina D. F., Suleimanov E. V., Fukin G. K., Boryakov A. V., Zubkov S. Y., Istomin L. A. Crystal structure features of the mixed-valence tellurium β-pyrochlores: $CsTe_{1.625}W0._{375}O_6$ and $RbTe_{1.5}W_{0.5}O_6$ // J. Solid State Chem. 2020. T. 286. – C. 121276.

# УДм-20
# Влияние состава и структуры электроосажденных NiCu частиц на их активность в реакции электроокисления боргидрида в щелочной среде

Вормс Е.А.[1,2], Ощепков А.Г.[1]
*1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*
*2– Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*
*e.vorms@catalysis.ru*

Вследствие бурного роста населения планеты, индустриализации и экономического роста растет и потребление электроэнергии. На данный момент наибольшая часть электроэнергии получаема посредством сжигания углеводородов [1], ресурсы которых ограниченны. По этой причине требуются новые способы получения электроэнергии, желательно безопасные для окружающей среды и которые возможно будет использовать в мобильных источниках энергии. Одним из решений данной проблемы могут стать низкотемпературные топливные элементы, в частности, на жидком топливе. К таким топливным элементам относятся и прямые боргидридные топливные элементы (ПБТЭ). Следующие достоинства выделяют эти топливные элементы среди других: 1) использование жидкого топлива, а именно щелочного раствора боргидрида, вместо газообразного топлива, которое необходимо хранить в тяжелых резервуарах, что отягощает установку и снижает мобильность устройства; 2) ПБТЭ имеют довольно высокий теоретический потенциал разомкнутой цепи, который составляет 1,64 В, в сравнении с самыми распространенными на данный момент топливными элементами – водородно-кислородными, чей потенциал разомкнутой цепи составляет 1,23 В. Однако и на сегодня наиболее активными катализаторами реакции электроокисления боргидрида (РОБ) остаются катализаторы на основе благородных металлов [2], что, естественно, не способствует удешевлению технологии и внедрению в промышленность и жизнь человека. Кроме того, металлы платиновой группы чрезвычайно активны в реакции выделения водорода при потенциалах ниже 0 В отн. ОВЭ, в следствие чего ток снижается. Среди неблагородных металлов наиболее перспективным является никель, по причине своей устойчивости к щелочной среде, низкой стоимости, а также своей довольно высокой активности в РОБ. Однако активность никеля в РОБ падает в следствие образования на поверхности оксидов никеля [3] при контакте с воздухом и приложении больших анодных перенапряжений. Решением проблемы может стать сплавление никеля с более электроотрицательным металлом, например, медью [4]. Однако остается задачей приготовление гомогенных NiCu катализаторов с оптимальным соотношением металлов и оптимальной структурой.

В данной работе была разработана методика приготовления NiCu наночастиц путем электроосаждения. Из раствора 0,1 М $(NH_4)_2SO_4$ + 0,01 М $NiSO_4$ + 0,001 М $CuSO_4$ электроосаждались никель и медь при постоянном потенциале на стеклоуглерод (СУ), использовавшийся в качестве подложки. Также для с сравнения были электроосаждены катализаторы на основе чистого никеля подобным образом, но из раствора, не содержащего ионы меди. С целью получения NiCu осадков с различными соотношениями металлов электроосаждение проводилось при различных потенциалах на рабочем электроде: от

-1,25 В до -1,55 В отн. РСЭ. Для определения соотношения металлов на поверхности осадка использовалась линейная циклическая вольтамперометрия (ЦВА), путем вычисления электрохимически площади металлов в 1 М NaOH, также использовался метод РФЭС. Для определения соотношения металлов в объеме катализатора осадок растворялся в 10% $HNO_3$, и полученный раствор анализировался с помощью ИСП-АЭС, также использовался метод СЭМ. Было установлено, что с увеличением анодного перенапряжения увеличивается доля никеля в осадке как на поверхности, так и в объеме.

Активность полученных катализаторов в РОБ, а также их стабильность исследовались с помощью метода вращающегося дискового электрода. Было установлено, что наиболее активным NiCu катализатором РОБ является осадок с соотношением металлов Ni:Cu около 0,6:0,4, однако в окисленном состоянии наибольшей активностью обладает осадок с соотношением металлов Ni:Cu около 0,34:0,66. Также было выяснено, что электроосажденная на СУ медь довольно устойчива к прикладываемым большим анодным перенапряжениям в щелочном растворе боргидрида (см. Рис. 1а и 1б).

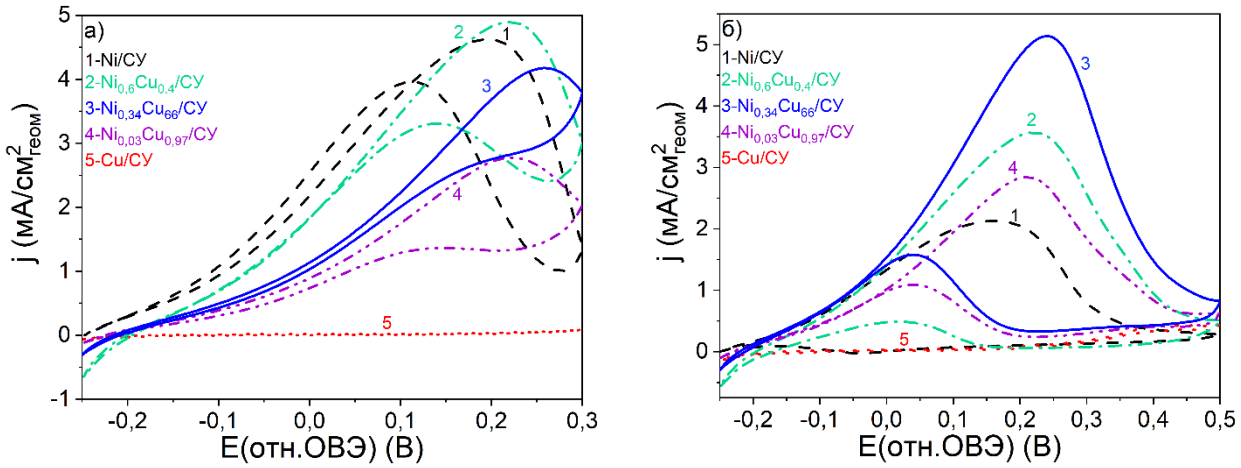



*Рис. 1. ЦВА, полученные для образцов Ni/СУ, $Ni_{0,6}Cu_{0,4}$/СУ, $Ni_{0,34}Cu_{0,66}$/СУ, $Ni_{0,03}Cu_{0,97}$, Cu/СУ в насыщенном Ar растворе 1 М NaOH+5мМ $NaBH_4$ при w= 1600 об/мин и скорости развертки 20 мВ/с в пределах потенциалов а) [-0,2; 0,3] В отн. ОВЭ; б) [-0,2; 0,5] В отн. ОВЭ*

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 21-73-00256.

**Литература:**

[1] Carmona L.G., Whiting K., Wiedenhofer D., Krausmann F., Sousa T. // Resources, Conservation & Recycling. 2021. T.165. C. 105226

[2] Olu P.-Y., Job N., Chatenet M. // Journal of Power Sources. 2016. T. 327. C. 235-257

[3] Oshchepkov A.G., Braesch G., Ould-Amara S., Rostamikia G., Maranzana G., Bonnefont A., Papaefthimiou V., Janik M.J., Chatenet M., Savinova E.R. // ACS Catalysis. 2020. T. 10. C. 7043-7068

[4] Oshchepkov A.G., Simonov P.A., Cherstiouk O.V., Nazmutdinov R.R., Glukhov D.V., Zaikovskii V.I., Kardash T.Yu., Kvon R.I., Bonnefont A., Simonov A.N., Parmon V.N., Savinova E.R. // Topics in Catalysis. 2015. T. 58. C. 1181-1192

# УДм-21
# Особенности электрохимического синтеза фотоактивных материалов на основе оксида цинка и их применение в фото- и электрокатализе

Ульянкина А.А., Куриганова А.Б.
*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И.Платова, Новочеркасск, Россия*
*anya-barbashova@yandex.ru*

Разработка ресурсосберегающих, энергоэффективных зеленых технологий является одним из приоритетных активно развивающихся направлений мировой экономики. Внедрение таких технологий в области очистки воды и чистой энергии в последнее время связывают с использованием возобновляемого солнечного света. В частности, проведение фото- и фотоэлектрокаталитических процессов обеспечивает полное удаление из воды органических загрязнений различной природы и генерацию водорода. При этом эффективность таких процессов во многом определяется активностью используемых материалов. В свою очередь функциональные свойства фотоактивных материалов зависят от их физических и химических характеристик. В качестве перспективного катализатора рассматривают наноразмерный ZnO благодаря его уникальным оптическим и электронным свойствам. Известно, что метод получения оказывает значительное влияние как на состав, так и на структурные характеристики (состояние поверхности, дефектность, электронная структура и др.) получаемых материалов [1]. На сегодняшний день электрохимический синтез рассматривают в качестве перспективной, масштабируемой технологии наноразмерных материалов, удовлетворяющей принципам «зеленой химии» [2]. Использование переменного тока для синтеза оксида цинка позволяет получать материалы с развитой поверхностью, при этом параметры электролиза влияют на скорость образования и характеристики конечных продуктов [3].

В работе для синтеза ZnO используется переменный импульсный ток, возможности которого ранее широко исследовали для получения платиноуглеродных катализаторов, дисперсных оксидов металлов, композитов и др [4-6]. Цинк активно окисляется в растворах хлоридов (NaCl, KCl, LiCl) и сульфате натрия под действием асимметричного переменного импульсного тока. При этом скорость окисления достигает 700 – 740 мг/см$^2$·ч и практически не зависит от типа электролита и его концентрации. С увеличением асимметрии импульсов и плотности тока скорость окисления цинка в хлоридных электролитах растет. Состав образующихся продуктов и их структурные характеристики зависят от плотности тока, состава электролита и гидродинамических условий. Максимальную активность в реакции фотодеградации антибиотика ципрофлоксацина под действием УФ света, превышающую активность коммерческого ZnO в 1,5 раза, проявляет материал, полученный в растворе 2М LiCl, что обусловлено сочетанием развитой поверхности наночастиц и более эффективным процессом переноса и разделения электрон-дырочных пар. При этом на процесс фотодеградации органических соединений (антибиотиков, красителей) существенное

влияние оказывают параметры процесса: pH, тип и концентрация загрязняющего вещества, интенсивность УФ света, загрузка фотокатализатора.

Оксид цинка, синтезированный в хлориде лития, показывает фотоэлектрохимическую активность в реакции фоторазложения воды (генерации водорода) в условиях солнечного освещения. На рисунке 1 приведены экспериментальные зависимости ток/потенциал для фотоанода ZnO/FTO. В присутствии этанола плотность фототока увеличивается в ~2 раза, что связано с увеличением эффективности разделения фотогенерированных зарядов при добавлении органического соединения электроннодонорной природы (метанола или этанола) – «жертвенного агента» [7].

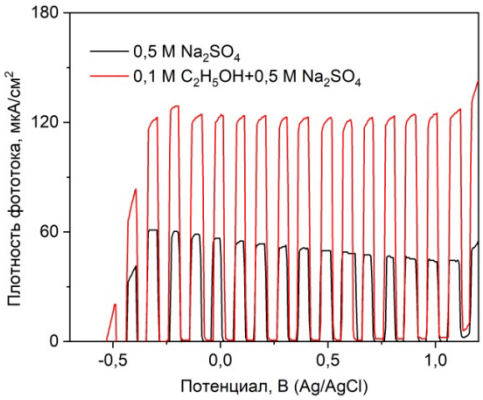



*Рис. 1. Зависимости ток/потенциал, полученные под действием симулированного солнечного света для фотоанода ZnO/FTO в условиях прерывистого освещения*

Таким образом, метод электрохимического окисления цинка под действием переменного импульсного тока позволяет получать чистые негидратированные оксиды цинка, активные как в процессах фотокаталитической очистки воды от органических загрязнений, так и в процессах разложения воды.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 20-79-10063.

**Литература:**

[1] Danilenko I., Gorban O., Maksimchuk P., Viagin O., Malyukin Y., Gorban S., Volkova G., Glasunova V., Guadalupe Mendez-Medrano M., Colbeau –Justin C., Konstantinova T., Lyubchyk S. // Catalysis Today. 2019. V.328. P. 99-104.
[2] Proniewicza E., Tąta A., Starowicz M., Wójcik A., Pacek J., Molenda M. // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2021. V.609. P. 125771.
[3] Коновалов Д.В., Коробочкин В.В., Ханова Е.А. // Известия Томского политехнического университета. 2003. Т. 306. С. 67 – 71.
[4] Ulyankina A., Avramenko M., Kusnetsov D., Firestein K., Zhigunov D., Smirnova N. // ChemistrySelect. 2019. V. 4. P. 2001 – 2007.
[5] Ulyankina A.A., Kuriganova A.B., Smirnova N.V. // Mendeleev Communications. 2019. V. 29. P. 215 – 217.
[6] Leontyev I., Kuriganova A., Kudryavtsev Yu., Dkhill B., Smirnova N. // Applied Catalysis A: General. 2012. V. 431 – 432. P. 120 – 125.
[7] Mesa C.A., Kafizas A., Francàs L., Pendlebury S.R., Pastor E., Ma Yi., Formal F.L., Mayer M.T., Michael Grätzel M., Durrant J.R. // Journal of the American Chemical Society. 2017. V. 139. P. 11537 – 11543.

# УДм-22
# Pt-содержащие катализаторы реакции низкотемпературной паровой конверсии CO

Горлова А.М.[1,2], Потемкин Д.И.[1,2,3], Симонов П.А.[1,2], Снытников П.В.[1], Собянин В.А.[1]
*1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*
*2 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*
*3 – Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия*
*gorlova@catalysis.ru*

Переход к водородной энергетике является одной из стратегий сокращения выбросов парниковых газов в атмосферу. Существуют различные подходы к получению водорода: электролиз или фотолиз воды, паровая конверсия метана, газификация угля или биомассы и др. Последние два подхода позволяют получить синтез-газ, который помимо водорода содержит до 30 об.% CO. Однако для производства электроэнергии посредством электрохимического окисления водорода в топливном элементе с протонообменной мембраной (ПОМТЭ) необходимо удалить CO из водородсодержащего газа, поскольку он является каталитическим ядом. Паровая конверсия CO, в ходе которой, помимо окисления монооксида углерода до углекислого газа, происходит образование дополнительного количества водорода, является одним из процессов очистки водородсодержащего газа от CO.

В промышленности паровую конверсию CO проводят в двух соединенных последовательно реакторах. В первом реакция протекает при температурах 300-500 °C в присутствии железо-хромового оксидного катализатора, затем реакционная смесь охлаждается и подается во второй реактор, в котором процесс идет в присутствии медно-цинковых оксидных катализаторов при температурах 150-300 °C. Несмотря на то, что такая система позволяет снизить содержание CO в водородсодержащем газе до 0,5 об.%, она не подходит для использования в сочетании с портативными энергогенераторами [1], кроме того, используемые катализаторы пирофорны и требуют длительной активации. Поэтому в последние годы интенсивно изучаются катализаторы на основе благородных металлов, которые лишены этих недостатков и могут позволить проводить реакцию в одну стадию при относительно низких температурах.

Pt-содержащие катализаторы были приготовлены и испытаны в реакции низкотемпературной (< 350 °C) паровой конверсии CO в смеси, имитирующей по составу продукт паровой конверсии метана (10 об.% CO, 15 об.% $CO_2$, 30 об.% $H_2O$, 45 об.% $H_2$). Обнаружено, что катализаторы 1,9 мас.% $Pt/SiO_2$ and 1,9 мас.% Pt/Сибунит (Сибунит – углеродный материал) не проявляют активности в данных условиях, в то время как в присутствии 1,9 мас.% $Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ равновесная конверсия CO достигается при 325 °C. Для серии катализаторов 2,5 мас.% $Pt_{0.5}M_{0.5}/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ (M = Co, Ni, Fe, Cu) показано, что в аналогичных условиях, допускающих протекание в системе реакции метанирования оксидов углерода, катализаторы с M = Fe и Cu обладают почти 100% селективностью к целевой реакции, а для M = Ni и Co концентрация образующегося метана становится значительной при температурах выше 300 °C. Для катализаторов 2,5 мас.% $Pt_{0.5}M_{0.5}/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ (M = Fe, Cu)

также изучено влияние метода приготовления на состав биметаллического компонента и активность в реакции низкотемпературной паровой конверсии CO.

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

**Литература:**

[1] Ivanova, S.; Laguna, O.H.; Centeno, M.Á.; Eleta, A.; Montes, M.; Odriozola, J.A. // Microprocess Technology for Hydrogen Purification. In *Renewable Hydrogen Technologies: Production, Purification, Storage, Applications and Safety*; Gandia, L.M., Arzamendi, G., Dieguez, P.M., Eds.; Elsevier B.V., 2013, pp 225-243.

## УДм-23

# Фотокатализаторы на основе g-$C_3N_4$, допированного родием и платиной, для получения водорода под действием видимого света

Журенок А.В., Васильченко Д.Б., Козлова Е.А.
*1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*
*2 – Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск, Россия*
*angelinazhurenok@gmail.com*

Рост потребности в энергии, а также истощение запасов используемого топлива привлекает внимание к получению водорода в качестве экологически чистого и перспективного топлива. На данный момент одним из перспективных методов получения водорода является фотокаталитическое разложение воды с использованием различных доноров электронов — т.н. жертвенных агентов. Данный процесс сдерживается тем, что существует мало катализаторов, активирующихся под действием видимого света и способных разлагать воду [1]. Одним из перспективных катализаторов, привлекающих внимание, является графитоподобный нитрид углерода (g-$C_3N_4$), обладающий рядом важных достоинств: сравнительно простой синтез, расположение электронных зон, позволяющее и восстанавливать, и окислять воду, а также химическая и термическая стабильность. Фактором, ограничивающим его высокую каталитическую активность в фотокаталитическом получении водорода, является небольшая площадь поверхности катализатора, так как из-за высокотемпературного прокаливания в образующемся g-$C_3N_4$ всегда происходит сильная агломерация частиц. В связи с этим актуально исследование новых процессов получения g-$C_3N_4$ с большой площадью поверхности. Увеличение площади поверхности g-$C_3N_4$ считается действенным путем для увеличения его фотокаталитической активности. Целью данной работы было синтезировать высокоактивные фотокатализаторы на основе графитоподобного нитрида углерода с низким содержанием благородных металлов, таких как платина и родий.

Нитрид углерода готовили прокаливанием предварительно обработанного в автоклаве меламина при 550 °C в течение 3 ч. Фотокатализаторы $Pt_{0,5}$/g-$C_3N_4$ и $Rh_{0,5}$/g-$C_3N_4$ были приготовлены методом хемосорбции с использованием в качестве соединений предшественников биядерных комплексов $(Me_4N)_2[Pt_2(OH)_2(NO_3)_8]$ и $[Rh_2(OH)_2(H_2O)_8](NO_3)_4$, основываясь на методе, описанном ранее [2]. Последующее восстановление образцов проводили газообразным водородом. Фотокаталитические эксперименты по получению водорода проводились в водно-щелочном растворе триэтаноламина (триэтаноламин — 10 об. %, концентрация NaOH — 0,1 М). Реакционную смесь освещали видимым светом (λ = 425 нм).

Увеличение температуры, при которой фотокатализатор $Pt_{0,5}$/g-$C_3N_4$ восстанавливался в токе водорода, привело к росту фотокаталитической активности за счет полного восстановления $Pt^{2+}$ до $Pt^0$. В случае фотокатализаторов $Rh_{0,5}$/g-$C_3N_4$ наблюдалось, что увеличение температуры восстановления в токе водорода до 400 °C приводит к возрастанию скорости выделения водорода ≈ в 2 раза по сравнению с не восстановленным в $H_2$ образцом, тогда как восстановление фотокатализаторов при температурах от 100 до 300 °C не влияло

положительно на скорость выделения водорода. Вероятно, это может быть связано с тем, что Rh на поверхности g-$C_3N_4$ уже сразу находится в восстановленной форме.

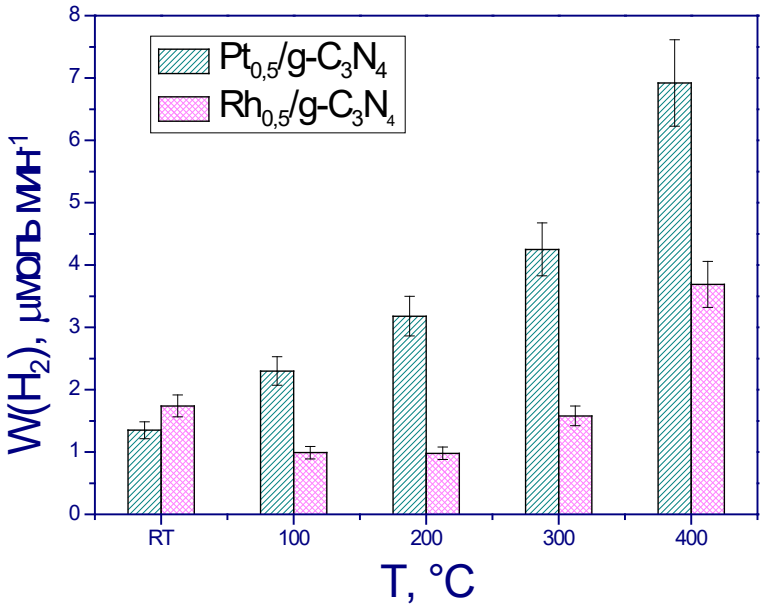



*Рис. 1. Влияние температуры синтеза фотокатализаторов на их активность в реакции получения водорода*

В результате оптимизации методики приготовления катализаторов самую высокую каталитическую активность в реакции получения водорода показал образец $Pt_{0,5}$/g-$C_3N_4$ — 8300 мкмоль $г_{кат}^{-1}$ $ч^{-1}$, восстановленный в токе $H_2$ при 400 °C в течение 1 ч. Кажущаяся квантовая эффективность данного образца составляла 4,9 %. Каталитическая активность образца $Rh_{0,5}$/g-$C_3N_4$ ($H_2$, 400 °C, 1 ч) была равна 4430 мкмоль $г_{кат}^{-1}$ $ч^{-1}$, а кажущаяся квантовая эффективность — 2,6%.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 21-13-00314.

**Литература:**

[1] Козлова Е.А., Пармон В.Н. // Успехи химии. 2017. Т.86. №9. С. 870-906.
[2] Vasilchenko D., Topchiyan P., Berdyugin S., Filatov E., Tkachev S., Baidina I., Komarov V., Slavinskaya E., Stadnichenko A., and Gerasimov E. // Inorg. Chem. 2019. V.58. №9. P. 6075-6087.

## УДм-24

# Деполимеризация органосольвентных лигнинов сосны и осины в присутствии Ni-содержащих катализаторов

Мирошникова А.В.[1], Барышников С.В.[1], Маляр Ю.Н.[1], Таран О.П.[1], Кузнецов Б.Н.[1], Яковлев В.А.[2]

*1 – Институт химии и химической технологии СО РАН ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН», Академгородок, 50/24, Красноярск, 660036 Россия*

*2 – ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия*

*miroshnikova35@gmail.com*

Лигнин, является потенциальным источником для получения ценных ароматических веществ, однако остается мало используемым сырьевым ресурсом. Технические лигнины, образующиеся в традиционных процессах сульфатной и сульфитной варок, содержат серу и являются мало реакционноспособными, что затрудняет их переработку в ценные химические продукты. Эффективным методом выделения лигнина является экстракция биомассы легкокипящими органическими растворителями, либо их смесями с водой. Получаемые органосольвентные лигнины не содержат серу и более реакционноспособны по сравнению с техническими лигнинами, что позволяет получать более высокие выходы ценных мономерных соединений.

Целью настоящей работы явилось получение мономерных фенолов путем деполимеризации органосольвентных лигнинов сосны и осины, а также установление влияния никелевых катализаторов и температуры процесса на выход и состав жидких продуктов деполимеризации этаноллигнинов.

Термическое и термокаталитическое превращение этаноллигнина проводили в среде сверхкритического этанола при температурах 300 и 350 °С и продолжительности 1 ч.

*Таблица 1 – характеристика используемых катализаторов*

| Катализатор | Состав катализаторов, мас.% | | | | Mo/Ni атомн. отнош. | $S_{BET}$, $м^2/г$ | $V_{\Sigma}$, $см^3/г$ | $V_{микро}$, $см^3/г$ | $<d>_{пор}$, Å |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Ni | Cu | Mo | Si | | | | | |
| $NiCu/SiO_2$ | 56 | 8,2 | - | 18,2 | - | 174,6 | 0,21 | 0,01 | 48 |
| $NiCuMo/SiO_2$ - 1 | 49 | 7,1 | 8,8 | 15,8 | 0,11 | 115,0 | 0,22 | 0,01 | 83 |
| $NiCuMo/SiO_2$ - 2 | 46 | 6,7 | 11,7 | 15,0 | 0,16 | 109,0 | 0,23 | 0,01 | 83 |

Было установлено, что при температуре процесса 300 °С в присутствии катализатора $NiCuMo/SiO_2$ – 1 достигаются максимальные выходы жидких продуктов термопревращения этаноллигнинов сосны и осины, которые составили 83,5 мас.% и 86,6 мас.% соответственно. В опытах без катализатора выходы жидких продуктов не превышают 64 мас.% для этаноллигнина сосны и 69 мас.% для этаноллигнина осины.

Увеличение содержание Mo в составе катализатора до 11,7 мас.% приводит к снижению выходов жидких продуктов. Влияние увеличения содержания Mo на выход жидких продуктов усиливается при повышении температуры реакции до 350 °С.

Температура оказывает наибольшее влияние на выход и состав мономерных метоксифенолов.

Максимально высокие выходы мономерных веществ получены при температуре процесса 300 °С и составили 12,1 мас.% для этаноллигнина сосны и 12,7 мас.% для этаноллигнина осины.

По данным ГХ-МС мономерные соединения, входящие в состав жидких продуктов представлены преимущественно гваяколом и его алкилпрозводными (этаноллигнин сосны) и алкилпрозводными сирингола и гваякола (этаноллигнина осины).

Для этаноллигнина сосны пропилгваякол является основным мономерным соединением. Увеличение температуры процесса до 350 °С инициирует реакции образования алкил-производных фенола, бензола и пирокатехина, при одновременном снижении выхода пропилгваякола (Рис.1). При увеличении температуры процесса также наблюдается значительное влияние содержания Mo в катализаторе на состав мономерных фенолов. При содержании Mo 8,8 мас.% основными соединенями являются фенол и его алкилпроизводные, а при содержании 11,7 мас.% - алкилпроизводные катехина. Таким образом можно предположить, что при пониженном содержании Mo в катализаторе преобладает реакция деметоксилирования, а при повышенном - реакция деметилирования.

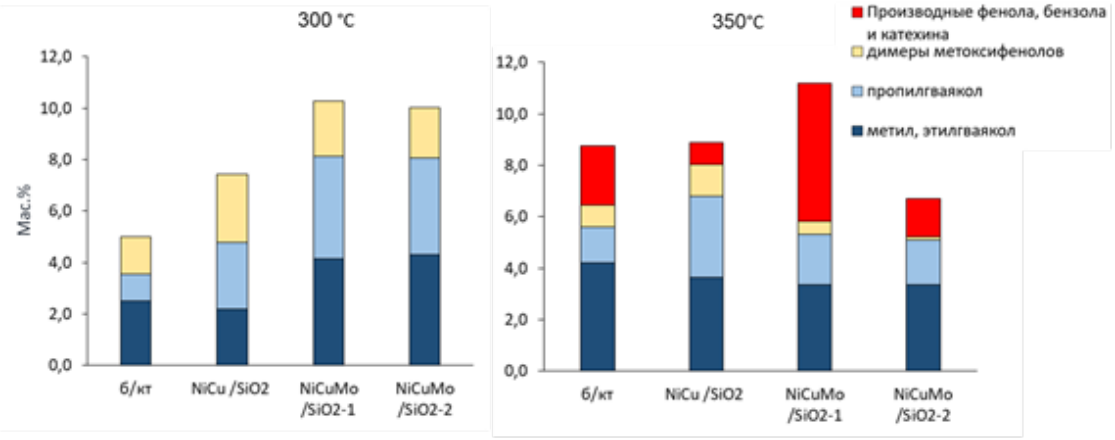



*Рис.1 Основные мономерные метоксифенолы, входящие в состав жидких продуктов деполимеризации этаноллигнина сосны*

В случае этаноллигнина осины среди мономерных метоксифенолов преобладает пропилсирингол, а влияние температуры на состав продуктов не так значительно, как для этаноллигнина сосны. Увеличение температуры до 350 °С приводит к снижению суммарного выхода мономеров, а продуктов деметоксилирования и деметилирования не наблюдалось.

В данной работе показана возможность получения низкомолекулярных мономерных продуктов в процессе деполимеризации этаноллигнинов сосны и осины в присутствии Ni-содержащих катализаторов при температурах 300 и 350 °С, которые могут применятся в химической, парфюмерной и фармацевтической отраслях промышленности, а также в качестве компонентов моторных топлив.

**Благодарности:** работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 21-13-00250).

## УДм-25

# Влияние метода приготовления геля предшественников на каталитическую активность SAPO-34 различного состава в процессе конверсии метанола в олефины

Шаманаева И.А.[1], Юй Ч.[2,3], Утемов А.В.[4], Сладковский Д.А.[4], Пархомчук Е.В.[1]
*1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*
*2 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*
*3 – Хэйлунцзянский университет, Харбин, КНР*
*4 – Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия*
*i.tiuliukova@gmail.com*

Процесс превращения метанола в олефины (methanol-to-olefins, MTO) является альтернативным путем получения ненасыщенных углеводородов, в том числе пропилена и этилена, которые являются исходными веществами для получения ряда ценных продуктов нефтехимической промышленности: получение полимеров, синтез стирола, этиленоксида, винилацетата, ацетальдегида, этилбензола и прочих. В настоящее время промышленные процессы конверсии метанола лицензированы компаниями UOP и Norsk Hydro (MTO, технология UOP/Hydro), Lurgi (Methanol-to-propylene, технология Lurgi MTP), Даляньским физико-химическим институтом (Dimethyl either-to-olefins, DMTO) и SINOPEC Corp. (технология S-MTO).

Силикоалюмофосфат SAPO-34 структурного типа шабазит (CHA) оказался наиболее селективным по этилену и пропилену катализатором [1]; структура и умеренная кислотность данного молекулярного сита позволяют обеспечить высокие показатели селективности по $C_2$-$C_3$ олефинам [2]. SAPO-34 является представителем мелкопористых молекулярных сит, трехмерные микропористые каналы которого состоят из 8-членных колец с размером входных устьев около 0,38 нм [3].

Данная работа посвящена исследованию физико-химических свойств катализаторов SAPO-34, полученных при разных подходах к приготовлению (смешению) геля предшественников мольного состава (0,2-0,8) $SiO_2$:1 $Al_2O_3$:1 $P_2O_5$:3 TEAOH:76 $H_2O$ (TEAOH = тетраэтиламмония гидроксид) с варьированием исходного количества $SiO_2$. Приготовление геля проводилось как при помощи традиционного смешения предшественников с использованием магнитной мешалки (серия 1), так и с применением ультразвуковой (УЗ) обработки (серия 2). Известно, что УЗ волна улучшает массоперенос на микроуровне и способствует гомогенизации компонентов в геле [4]. Кристаллизация SAPO-34 протекала в автоклавах при температуре 200°C в течение 48 часов. Полученные серии катализаторов с различным содержанием кремния испытаны в конверсии MTO при 400°C и 1 атм.

Нами проведено изучение физико-химических свойств полученных серий образцов SAPO-34 различного состава, а также их каталитической активности и стабильности в процессе MTO; определены оптимальные условия синтеза SAPO-34 в рамках выполненного исследования. Установлено, что УЗ обработка геля предшественников благоприятно влияет на физико-химические свойства образцов во всем исследуемом диапазоне концентраций

внедряемого в решетку кремния ($SiO_2/Al_2O_3$ = 0,2 – 0,8): концентрация кислотных центров, объем микропор и значение удельной площади поверхности повышаются, но доля мезопор образцов SAPO-34 серии 2 уменьшается по сравнению с образцами серии 1. В целом, УЗ обработка способствует повышению стабильности катализаторов, которые также становятся более селективны по отношению к олефинам. Стоит также отметить, что высокое содержание кремния в образце и кислотность SAPO-34 не являются достаточным условием для синтеза селективного катализатора получения олефинов $C_2$-$C_3$: наилучшим образом проявил себя катализатор с наименьшим содержанием кремния $SiO_2/Al_2O_3$ = 0,2, в то время как повышение соотношения $SiO_2/Al_2O_3$ в катализаторе SAPO-34 приводит к постепенному увеличению алканов в процессе конверсии МТО, в частности пропана.

Будет представлен сравнительный анализ физико-химических свойств SAPO-34 (кристалличность, кислотные и текстурные свойства) в зависимости от условий приготовления геля предшественников и ее состава и каталитических свойств катализаторов в процессе МТО.

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

**Литература:**

[1] S. Wilson, P. Barger// Microporous Mesoporous Mater. 1999. V.29. P. 117–126.
[2] F.J. Keil//Microporous Mesoporous Mater. 1999. V.29. P.49–66.
[3] D.H.O. Ch. Baerlocher, L. B. McCusker// Atlas of Zeolite Framework Types. 2007.
[4] Ö. Andaç, M. Tatlier, A. Sirkecioğlu, I. Ece, A. Erdem-Şenatalar// Microporous Mesoporous Mater. 2005. V. 79. P. 225–233.

# УДм-26
# Изучение синергетического эффекта при протекании электрокаталитической реакции получения молекулярного водорода в присутствии пиридина, бипиридинов и их производных

Климаева Л.А., Долганов А.В.
*Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева, Саранск, Россия*
*l_klimaeva@mail.ru*

Известно, что в настоящее время перед человечеством все более остро встает задача замены используемых методов получения электроэнергии на более доступные и экологичные. Это способствует широкомасштабному внедрению высокопроизводительных технологий возобновляемой энергетики – так молекулярный водород считается наиболее перспективным альтернативным источником энергии, который способен решить ряд как экономических, так и социально значимых проблем. Стремительно развивающимися направлениями в данной области являются разработки высокоэффективных каталитических систем, которые станут достойной заменой применяемым сегодня дорогостоящим металлическим катализаторам [1].

Проведенные ранее исследования показали, что органические гетероциклические соединения, в частности пиридин, представляют собой многообещающие платформы для инновационных катализаторов, так как сочетает в себе два близкорасположенных каталитических центра способных к проявлению синергетического эффекта [2-4].

В представленном докладе будут рассмотрены данные по изучению электрокаталитических свойств систем на основе на основе пиридина, бипиридинов и их производных в реакциях получения молекулярного водорода (Рис. 1,2). Детально, с использованием электрохимических методов, изучены кинетические и термодинамические параметры процесса и механизм реакций, выявлены преобладающие факторы, влияющие на скорость данного процесса.

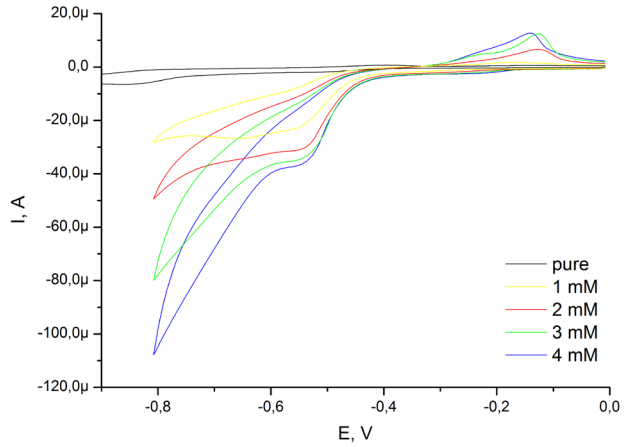



*Рис. 1. ЦВА-кривая 1 мМ 2,2'-бипиридина в отсутствие и в присутствии 1-4 мМ $HClO_4$ (Pt, $CH_3CN$, 0,1 М $Bu_4NBF_4$, 100 мВ/с)*

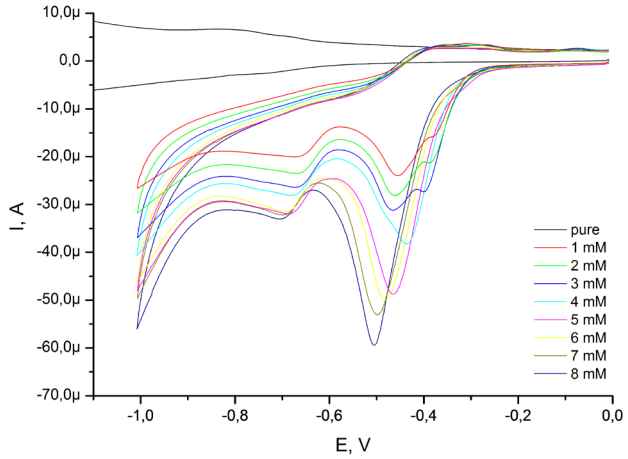



*Рис. 2. ЦВА-кривая 1 мМ 4,4'-бипиридина в отсутствие и в присутствии 1-8 мМ $HClO_4$ (Pt, $CH_3CN$, 0,1 М $Bu_4NBF_4$, 100 мВ/с)*

**Литература:**

[1] Turner J.A.// Sustainable Hydrogen Production. Science. 2004. vol. 305. p. 972.
[2] Dolganov A.V., Tanaseichuk B.S., Ivantsova P.M., Tsebulaeva Y.V., Kostrukov S.G., Moiseeva D.N., Shmelkova N.M., Yurova V.Y., Balakireva O.I., Trushkova N. N., Nagaeva I.G.// Metal-free Electrocatalyst for Hydrogen Production from Water. Int. J. of Electrochem. Sci., 2016. vol. 11. p. 9559-9565.
[3] Dolganov A.V., Tanaseichuk B.S., Yurova V.Y., Chernyaeva O.Y., Okina E.V., Balandina A.V., Portnova E.A., Kozlov A.S., Solovyova E.O., Yudina A.D., Akhmatova A.A., Lyukshina Y.I.//Moving from acridinium to pyridinium: From complex to simple. 2,4,6-Triphenylpyridine and 2,4,6-triphenylpyrilium perchlorate as "metal-free" electrocatalysts of hydrogen evolution reaction (HER): The influence of the nature of the heteroatom and acid on the pathway HER. International Journal of Hydrogen Energy. 2019. vol. 44. № 39. p. 21495-21505.
[4] Dolganov A.V., Chernyaeva O.Y., Kostryukov S.G., Balandina A.V., Solovyova E.O., Yudina, A.D., Akhmatova A.A., Lyukshina Y.I.//Control of the substituent at the nitrogen atom in a 2,4,6-triphenylpyridinium perchlorates tunes the electrocatalytic hydrogen evolution mechanism and efficiency. International Journal of Hydrogen Energy. 2020. vol. 45. № 1. p. 501-507.

# УДм-27
# ИК-Фурье-спектроскопия адсорбированного озона

Аминев Т.Р., Цыганенко А.А.
*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*
*8919300@gmail.com*

Несмотря на большое значение для экологии, адсорбция озона все еще плохо изучена методами ИК-спектроскопии [1-3]. Мы представляем подробное исследование адсорбции и реакционной способности молекулярного озона с помощью ИК-Фурье спектроскопии при 77-300К с использованием низкотемпературной кюветы, разработанной в нашей лаборатории. Адсорбированный озон из-за его низкой стабильности рассматривается как перспективный объект для фоторазложения или фотоозонолиза, индуцированного резонансным ИК-лазером [4]. Поэтому особое внимание в нашем исследовании было уделено активированным формам хемосорбции озона со смещенными частотами колебаний относительно частот свободной молекулы.

Спектры низкотемпературной адсорбции озона на оксидах выявляют по крайней мере четыре формы адсорбции озона: (i) физическая адсорбция; (ii) образование водородной связи с поверхностными группами OH; (iii) координация молекул с катионами металлов; (iv) диссоциативная адсорбция при взаимодействии с сильными центрами Льюиса, приводящая к образованию атомарного кислорода. Кроме того, на основных оксидах, таких как CaO, обнаружено образование поверхностных озонидов или пероксидов. Частоты слабосвязанных молекул $O_3$ близки к частотам газообразного озона, а изотопное расщепление, наблюдаемое для смешанных озонов $^{16}O$-$^{18}O$, не обнаруживает понижения симметрии. Координационная связь с поверхностными катионами $TiO_2$, $CeO_2$ или $ZrO_2$ смещает наиболее интенсивную полосу колебания $\nu_3$ в сторону меньших волновых чисел, в то время как два терминальных атома кислорода становятся неэквивалентными. Для $TiO_2$ удалось получить частоты комбинационных мод $\nu_1$, $\nu_3$ и $\nu_{1+3}$ для всех восьми изотопомеров хемосорбированного озона. Все изотопомеры имеют различные отчетливые полосы составного колебания $\nu_{1+3}$, в то время как полоса $\nu_1$ разбита на три максимума, содержащих пару неразрешенных дублетов, а центральный максимум состоит из четырех близких линий. Структура расщепленной полосы $\nu_3$ имеет четыре максимума неразрешенных дублетов, как это было ранее обнаружено для $CeO_2$, где такая структура четко наблюдалась.

Совершенно разные сдвиги, вызванные изотопным замещением каждого атома кислорода, приводят к полной потере симметрии молекулы. Это свидетельствует в пользу модель, в которой один из концевых атомов кислорода молекулы связан с поверхностным атомом титана. Образование такого комплекса сопровождается серьезным сдвигом полосы комбинированной моды $\nu_{1+3}$ в сторону более высоких волновых чисел примерно на 30 $см^{-1}$, несмотря на понижение частоты полосы $\nu_3$ примерно на 40 $см^{-1}$. Комбинированная полоса сдвига скорее связана с уменьшением ангармоничности, которая объясняет разницу между суммой частот $\nu_1 + \nu_3$ и наблюдаемым положением комбинированной полосы $\nu_{1+3}$ примерно на 35 $см^{-1}$ для свободных, растворенных или физосорбированных молекул, и уменьшается до 14–17 $см^{-1}$ для $CeO_2$ или $ZrO_2$ и полностью исчезает для $TiO_2$.

Повышение составной частоты $\nu_{1+3}$ не обязательно для хемосорбции: для $CeO_2$, где $\nu_3$ также понижен, полоса $\nu_{1+3}$ находится в том же положении (2099 $см^{-1}$), что и для физосорбированного озона. Для адсорбентов с низкой прозрачностью ниже 1300 $см^{-1}$, таких как BeO, $SiO_2$ или цеолиты, спектральную информацию об адсорбции $O_3$ можно получить из составной полосы $\nu_{1+3}$. В спектрах BeO или цеолитов, помимо полосы физадсорбированного озона, наблюдались одна или даже две смещенные в высокочастотную область полосы моды $\nu_{1+3}$ с увеличением частоты от 2126 $см^{-1}$ для NaY до 2168 $см^{-1}$ для Cu- морденита. В последнем

случае исчезновение двух полос при уменьшении покрытия сопровождается возникновением новой в промежуточном положении.

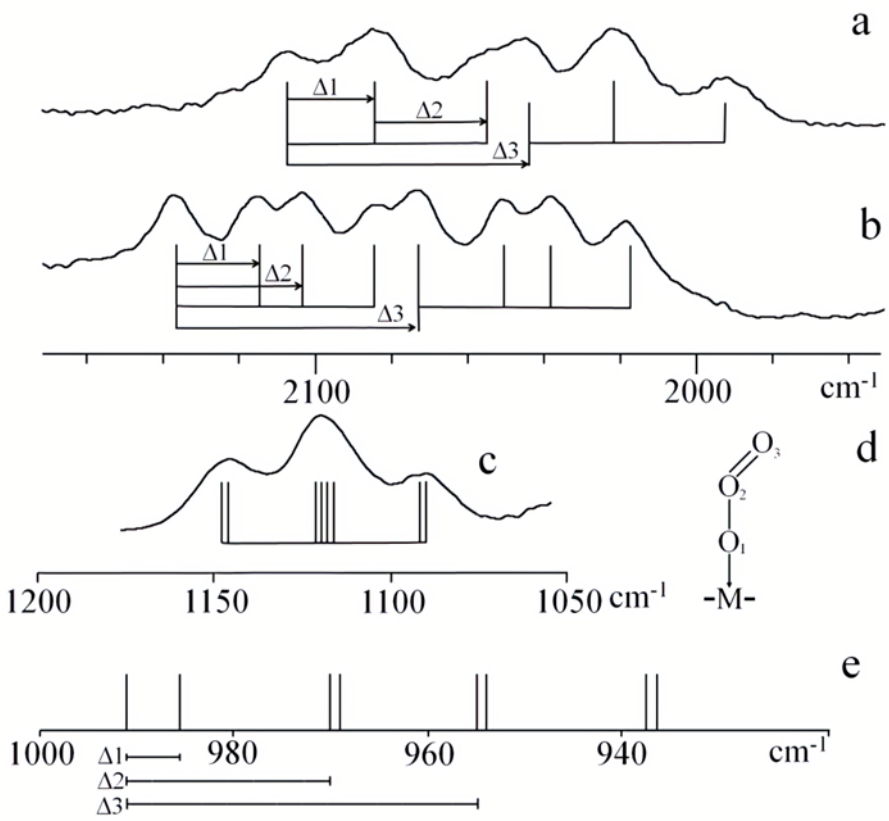



*Рис. 1. Схема изотопного расщепления озона, адсорбированного на TiO2. Расщепление полосы $\nu_{1+3}$ физосорбированного озона (a), хемосорбированного озона (b) и полосы $\nu_1$ хемосорбированного озона (c). Схема монодентатного комплекса хемосорбированного озона (d) и рассчитанный спектр колебания $\nu_3$ озона, хемосорбированного на TiO2 (e).*

Взаимодействие озона с адсорбированными молекулами этилена или ароматических соединений легко приводит к образованию озонидов уже при 77 К [5]. Более стабильные галогенированные этилены реагируют с озоном под действием УФ или резонансного ИК-излучения. Взаимодействие озона с пористым кремнием начинается при 77 К и приводит к образованию оксидного слоя [6]. Эта перспективная для микроэлектроники реакция сопровождается фотолюминесценцией.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и CITMA, грант № 18-53-34004.

**Литература:**

[1] K.M.Bulanin, J.-C.Lavalley, A.A.Tsyganenko. Colloids and Surfaces A: Physicochem. & Engin. Aspects. 101(1995), 153-158.

[2] A.Tsyganenko, T.Aminev, D.Baranov, O.Pestsov. Chem. Phys. Lett. 761(2020), 138071, p.1-6.

[3] G.Berlier, T.Yamamoto, G.Spoto, C.Lamberti, E.Gribov, A.Zecchina. Phys. Chem. Chem. Phys., 4 (2002), 3872-3875.

[4] A.A.Tsyganenko, T.N.Kompaniets, R.G.Novikov, O.S.Pestsov. Current Opinion in Chemical Engineering, 24(2019), 69-78.

[5] O.Manoilova, J.-C.Lavalley, N.Tsyganenko, A.Tsyganenko. Langmuir, 14(1998), 5813-5820.

[6] V.B.Pikulev A.A.Tsyganenko, S.N.Kuznetsov, A.A.Saren, V.A.Gurtov. Physica Status Solidi (C) Current Topics in Solid State Physics. 4(2007), 2116-2120.

# СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

## Секция I. Фундаментальные основы катализа
## СД-I-1 ÷ СД-I-23

## Секция II. Перспективные катализаторы и каталитические процессы
## СД-II -1 ÷ СД-II-96

## Секция III. Катализаторы и каталитические процессы для энергетики будущего
## СД-III-1 ÷ СД-III-11

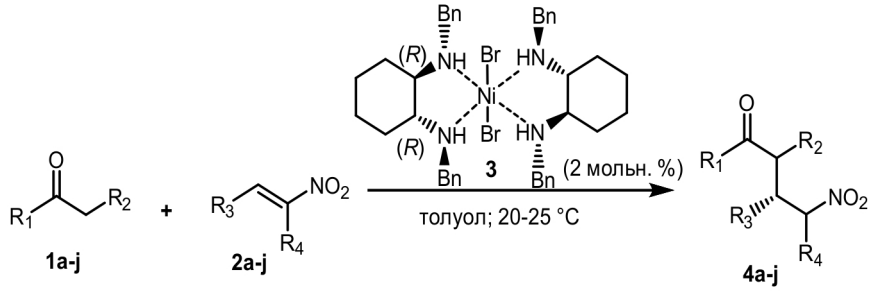
## Секция IV. Промышленные катализаторы и каталитические процессы
## СД-IV-1 ÷ СД-IV-12

# СД-I-1
# Асимметрический синтез кислородсодержащих гетероциклов на основе Ni(II)-катализируемой реакции Михаэля

Ашаткина М.А., Никеров Д.С., Резников А.Н., Климочкин Ю.Н.
*Самарский государственный технический университет, Самара, Россия*
*1998.mashka-ashatkina@mail.ru*

Синтез и изучение свойств нерацемических кислородсодержащих гетероциклических соединений является одним из динамически развивающихся направлений современной органической химии. В настоящей работе представлен метод получения нерацемических дигидрофуранов путем проведения асимметрической реакции Михаэля с последующим внутримолекулярным *O*-алкилированием. Также предложен эффективный подход к синтезу нерацемических тетрагидропиранов на основе каскадных превращений реакции Анри/полуацетализации.

На первом этапе успешно проведена асимметрическая реакция Михаэля в условиях катализа хиральным комплексом Ni(II) (**3**). В результате были получены аддукты Михаэля **4a-j**.




**4a**: $R_1$ = Me, $R_2$ = P(O)(OMe)$_2$ , $R_3$ = Ph, $R_4$ = H, выход 83%; **4b:** $R_1$ = Ph, $R_2$ = P(O)(OMe)$_2$ , $R_3$ = Ph, $R_4$ = Br, выход 58%

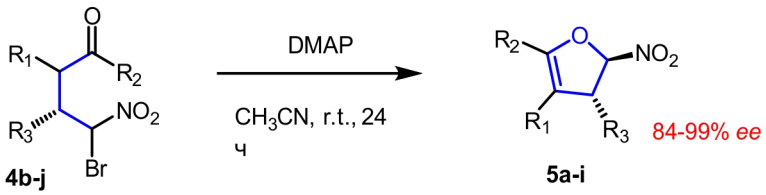
**4c**: $R_1$ = Ad, $R_2$ = C(O)Me, $R_3$ = Ph, $R_4$ = Br, выход 56%; **4d:** $R_1$ = Ad, $R_2$ = C(O)Me, $R_3$ = 4-$FC_6H_4$, $R_4$ = Br, выход 64%

**4e**: $R_1$ = Ad, $R_2$ = C(O)Me, $R_3$ = 4-$MeC_6H_4$, $R_4$ = Br, выход 70%; **4f**: $R_1$ = Ad, $R_2$ = C(O)Me, $R_3$ = 4-$MeOC_6H_4$, $R_4$ = Br, выход 71%

**4g:** $R_1$ = Ad, $R_2$ = C(O)OEt, $R_3$ =Ph, $R_4$ = Br, выход 40%; **4h**: $R_1$ = Ad, $R_2$ = C(O)Me, $R_3$ = 5-bromofuran-2-yl, $R_4$ = Br, выход 40%

**4i:** $R_1$ = Me, $R_2$ = C(O)Me, $R_3$ =Ph, $R_4$ = Br, выход 95%; **4j:** $R_1$ = Ph, $R_2$ = C(O)Ph, $R_3$ =Ph, $R_4$ = Br, выход 58%

α-Бромзамещенные аддукты **4b-j** подвергались внутримолекулярному *O*-алкилированию под действием основания с образованием адамантилзамещенных дигидрофуранов. Продукты **5a-i** получены в виде индивидуальных стереоизомеров с хорошими выходами и высокими энантиомерными избытками (84-99% *ee* по ВЭЖХ) [1].




**5a:** $R_1$ = P(O)(OMe)$_2$, $R_2$ = Ph, $R_3$ = Ph, выход 90%; **5b**: $R_1$ = C(O)Ad, $R_2$ = Me, $R_3$ = Ph, выход 77%,

**5c:** $R_1$ = C(O)Ad, $R_2$ = Me, $R_3$ = 4-$FC_6H_4$, выход 56%, **5d:** $R_1$ = C(O)Ad, $R_2$ = Me, $R_3$ = 4-$MeC_6H_4$, выход 57%,

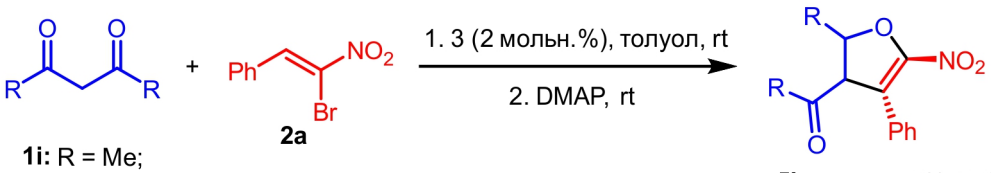
**5e:** $R_1$ = C(O)Ad, $R_2$ = Me, $R_3$ = 4-$MeOC_6H_4$, выход 61%, **5f:** $R_1$ = C(O)OEt, $R_2$ = Ad, $R_3$ = Ph, выход 60%,

**5g:** $R_1$ = C(O)Ad, $R_2$ = Me, $R_3$ = 5-bromofuran-2-yl, выход 50%, **5h:** $R_1$ = C(O)Me, $R_2$ = Me, $R_3$ = Ph, выход 56%,

**5i:** $R_1$ = C(O)Ph, $R_2$ = Ph, $R_3$ = Ph, выход 85%,

## СД-I-1

В целях усовершенствования метода разработан one-pot синтез дигидрофуранов **5h,i**.

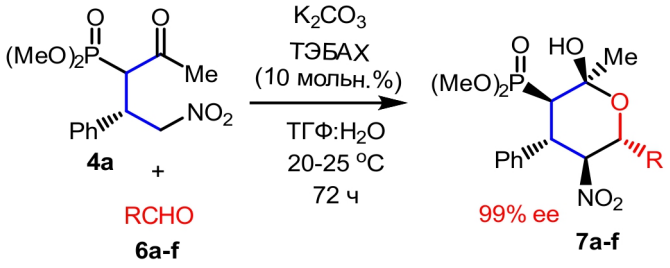



**1i:** R = Me;
**2j:** R = Ph;

**2a**

**5h:** выход 49%, 94% *ee*
**5i:** выход 67%, 96% *ee*

Стереоселективная каскадная реакция Анри/полуацетализации кетонитрофосфоната **4a** с альдегидами ароматического и алифатического ряда приводит к нерацемическим фосфорилированным тетрагидропиранам **7a-f** [2].




**4a**

**6a-f**

**7a-f**

**7a:** R = Me, выход 36%; **7b:** R = Et, выход 34%
**7c:** R = *н*-Pr, выход 35%; **7d**: R = *i*-Bu, выход 30%
**7e:** R = Ph, выход 32%; **7f:** R = 4-Cl$C_6H_4$, выход 30%

Методом РСА установлены абсолютная и относительная конфигурации соединений (2*S*,3*R*,4*S*,5*S*,6*R*)-**7a** и (4*R*,5*R*)-**5f** соответственно (рисунок 1).

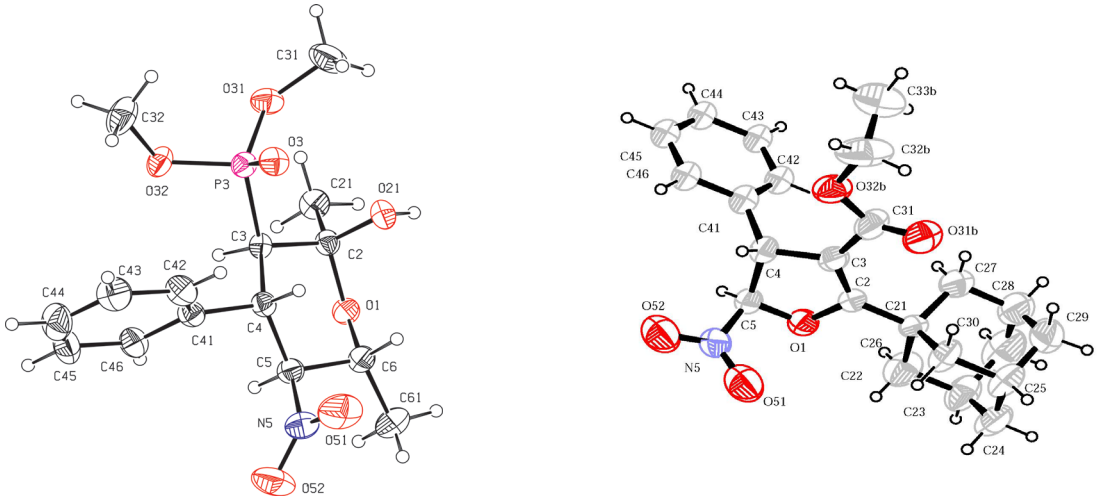


***Рисунок 1.*** *Молекулярная структура соединения (2S,3R,4S,5S,6R)-**7a** (слева) и соединения (4R,5R)-**5f** (справа)*

Предложенные методы позволяют получить кислородсодержащие гетероциклы в виде индивидуальных стереоизомеров с высокими энантиомерными избытками.

**Литература:**

[1] Nikerov D.S., Ashatkina M.A., Shiryaev V.A., Tkachenko I.M., Rybakov V.B., Reznikov A.N., Klimochkin Y.N. // Tetrahedron. 2021. *In print*. DOI: 10.1016/j.tet.2021.132029

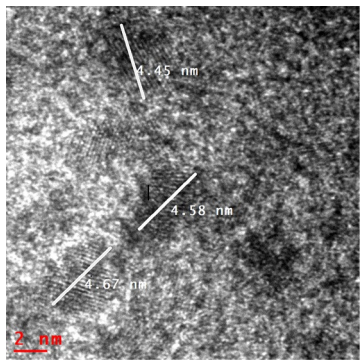
[2] Reznikov A.N., Nikerov D.S., Sibiryakova A.E., Rybakov V.B., Golovin E.V., Klimochkin Y.N. // Beilstein J. Org. Chem. 2020. V. 16. P. 2073–2079.

## СД-I-2
## Влияние размера наночастиц родия на каталитическую активность в гидрировании ацетофенона с переносом водорода

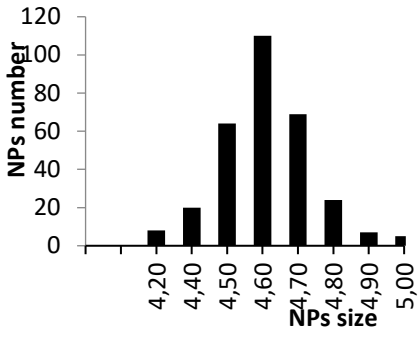
Бадырова Н.М., Ниндакова Л.О.
*Иркутский национальный исследовательский технический университет, Иркутск, Россия*
*n.m.badyrova@ex.istu.edu*

При исследовании традиционной структурной чувствительности используются наночастицы на носителях, являющиеся, чаще всего, полидисперсными. Более того, влияние размера на каталитическую реакцию в некоторых случаях можно исключить из-за сильного взаимодействия металла с подложкой. Диспергированные в растворителях наночастицы металлов позволяют производить прямое манипулирование наночастицами, включая контроль размера и формы. Значительное увеличение каталитической полезности НЧ достигается с помощью хиральных стабилизаторов. Алкалоиды хинного дерева - цинхонин (CN) и цинхонидин (CD) являются эффективными хиральными модификаторами наночастиц Pt и Pd [1,2]. Наночастицы, подготовленные методами коллоидной химии, являются эффективным инструментом для исследования размерных эффектов в различных условиях в процессе каталитической реакции.

В данной работе были приготовлены ультрадисперсные наночастицы родия в присутствии хирального алкалоида (8*S*,9*R*)-(-)-цинхонидина, (-)-Cin, путем восстановления комплекса $[Rh(cod)Cl]_2$ при 80 °C *i*-PrOK. Использованы отношения (-)-Cin/Rh равные 0.1, 0.25, 0.5, 1.0, 1.5. Размеры частиц измеряли методом ПЭМ ВР, установлено, что НЧ родия имеют ГЦК (fcc) кристаллическую решетку (Рис.1.)




а)




б)

*Рис. 1. Микрофотографии ПЭМ ВР: образец с отношением Cin/Rh = 0.1; d = 4.57± 0.4 (масштаб 2 нм) (а); гистограмма распределения частиц по размерам в образце (б)*

Наиболее очевидная причина зависимости свойств от размера объекта - увеличение доли поверхностных атомов с уменьшением диаметра наночастиц. Ниже (Таблица) приведены результаты, полученные в процессе гидрирования ацетофенона с переносом водорода от 2-пропанола на диспергированных наночастицах родия.

## СД-I-2

Таблица 1. ГПВ ацетофенона на диспергированных наночастицах родия ($C_{Rh}$ = 1,1 ммоль/л; АФ/Rh = 220; T = 78оС; растворитель - 2-пропанол, $V_{\Sigma}$ = 45 мл)

| (-)-Cin/Rh | 0.1 | 0.25 | 0.5 | 1.0 | 1.5 |
|---|---|---|---|---|---|
| Средний размер НЧ, *нм* | 4.6±0.4 | 3.4±0.4 | 2.5±0.3 | 1.6±0.3 | 1.3±0.3 |
| $N_t$ | 3476 | 1422 | 561 | 147 | 55 |
| $N_s$ | 900 | 495 | 252 | 92 | 42 |
| Доля $N_s$, % | 25.9 | 34.8 | 44.9 | 62.6 | 76.4 |
| W, *моль АФ/л·ч* | 2.4±0.2 | 3.9±0.6 | 6.1±0.6 | 8.0±0.6 | 10.2±1.1 |
| TOF, *моль АФ/г-ат Rh·ч* | 2.2±0.2 | 3.6±0.4 | 5.5±0.6 | 7.3±1.0 | 9.3±1.0 |
| $TOF_s$, *моль АФ/г-ат* $Rh_s$*·ч* | 8.5±0.7 | 10.3±1.2 | 12.2±1.3 | 11.6±1.3 | 12.2±1.1 |
| Доля max $B_5$ центров | 0.05 | 0.04 | 0.02 | 0.01 | 0.005 |
| $TOF_{ss}$, *моль АФ/г-ат* $Rh_{ss}$*·ч* | 170 | 257 | 610 | 1160 | 2440 |

Для элементного Rh, имеющего гранецентрированную кубическую решетку, подходящей моделью для описания структуры поверхности является гипотетический кубооктаэдр. При определении начальных $TOF_{ss}$ в реакции ГПВ АФ с учетом статистики max-$B_5$ адсорбционных участков на поверхности fcc кубооктаэдра [3,4], получены значения имеющие тенденцию к увеличению с уменьшением размеров нанокластеров родия. Поэтому в этом случае можно предполагать наличие положительного размерного эффекта в реакции ГПВ ацетофенона.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Иркутского национального исследовательского технического университета, проект № 04-ФПК-19.

**Литература:**

[1] G. Szöllösi, S. Cserényi, K. Balázsik, F. Fülöp, M. Bartók// J. Mol. Catal. A: Chem. 2009, V.305. P. 155
[2] K. Balázsik, M. Bartók, //J. Mol. Catal. A: Chem.. 2004. V.219. P. 383.
[3] O.M. Poltorak, V.S Boronin. // Russ. J. Phys. Chem. –1966. – V. 40, No. – PP.1436-1445
[4] R. van Hardeveld, F. Hartog. // Surface Science 1969. – V.15. – PP. 189-230]

## СД-I-3
## Взаимосвязь активности и атомарного строения Pt-Pd биметаллических катализаторов полного окисления метана

Сараев А.А., Булавченко О.А., Винокуров З.С., Яшник С.А., Кремнева А.М., Сальников А.В., Каичев В.В.
*Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*
*obulavchenko@catalysis.ru*

Одним из путей повышения активности металлических катализаторов является использование биметаллических нанесенных наночастиц. При этом атомарная структура наночастиц может существенно влиять на их каталитические свойства. В случае биметаллических катализаторов нанесенные наночастицы могут состоять из чистого металла, сплава металлов или иметь структуру «core-shell», более того, под воздействием реакционной среды строение наночастиц может меняться. В связи с этим возникает другая не менее актуальная задача – развитие методологии проведения экспериментальных исследований, позволяющих определять атомарное строение биметаллических катализаторов. Одним из решений данной задачи является проведение in situ/operando исследований методами рентгеновской дифракции, EXAFS и XANES. Комбинация таких методов способна определять, как химическое состояние атомов активного компонента, так и атомарное строение нанесенных частиц.

В данной работе для изучения моно- и биметаллических катализаторов на основе Pt и Pd в реакции полного окисления метана использовался комплексный подход, включающий исследования методами XANES, EXAFS и порошковой дифракцией, в том числе in situ. Би- и монометаллические катализаторы были приготовлены методом пропитки носителя на основе γ-$Al_2O_3$ (Puralox, SCCa-15/170, производства Sasol) растворами нитратов соответтвующих металлов. При синтезе варьировали способ нанесения, состав пропиточного раствора, концентрацию благородных металлов, морфологический состав γ-$Al_2O_3$, условия термической обработки. Показано, что в исходных катализаторах в зависимости от метода получения формируются металлические наночастицы и оксиды Pt, Pd. Применение XANES и EXAFS методов позволило зафиксировать кластеры металла, взаимодействующие с носителем. *Operando* исследования в реакции окисления метана методом РФА для Pt/$Al_2O_3$ показали, что не происходит изменения в фазовом составе, однако наблюдаются некоторые вариации в параметре решетки. Однако результаты XANES свидетельствуют о том, что со временем происходит уменьшение интенсивности «белой линии» платины, что указывает на постепенное подвосстановление катионов платины даже в избытке кислорода при окислении метана.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 20-33-70124.

## СД-I-4
## Термопрограммируемое восстановление двухкомпонентных оксидных систем на основе MgO: влияние pH при стадии золь-гель синтеза

Веселов Г.Б.[1,2], Карнаухов Т.М.[1,2], Ведягин А.А.[1]
*1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*
*2 – Новосибирский национальный государственный исследовательский университет, Новосибирск, Россия*
*g.veselov@g.nsu.ru*

В настоящее время, одним из активно развивающихся направлений химической технологии является технология химических циклов. В рамках данной технологии могут быть реализованы многие промышленные процессы, включая глубокое и парциальное окисление, риформинг, дегидрирование и другие. Отличительной особенностью данной технологии является использование материала - переносчика кислорода, в роли которого чаще всего выступают оксиды переходных металлов. Такие материалы могут отдавать кислород, выступая в качестве окислителя, что позволяет избежать использования воздуха или различных кислородных смесей в реакционном объеме. Сам переносчик кислорода далее может быть реокислен кислородом воздуха в параллельном реакторе, после чего может быть использован повторно.

Главным недостатком оксидов переходных металлов является то, что они спекаются при высоких температурах, в результате чего теряют способность к быстрому восстановлению. Для предотвращения процесса спекания используют инертные текстурные промоторы или носители. Использование оксида магния в качестве такого промотора представляется перспективным, так как он обладает высокой термической стабильностью. Известно, что наилучшие текстурные характеристики оксида магния удается достичь при использовании золь-гель метода. Другим требованием является подходящий температурный интервал восстановления оксида. Предполагается, что за счёт изменения условий приготовления (pH, концентрации второго компонента) можно регулировать этот параметр.

В наших предыдущих работах был исследован ряд систем на основе оксида магния: $CoO_x$-MgO, NiO-MgO, $Fe_2O_3$-MgO, CuO-MgO и другие, при этом был использован алкоксидный золь-гель метод [1–4]. Второй компонент вводился на стадии гидролиза в виде водного раствора соли. Приготовленные оксидные системы были исследованы в температурно-программируемом восстановлении водородом. Для всех указанных систем наблюдается высокая стабильность и воспроизводимость.

Известно, что pH среды оказывает значительное влияние на скорости процессов гидролиза и конденсации. Обычно скорость гидролиза максимальна в области высоких и низких pH, а в области нейтральных значений она минимальна. Для скорости конденсации обычно наблюдаются более сложные зависимости. Соотношение скоростей этих процессов определяет текстурных характеристики продуктов, поэтому изучение влияния pH представляется важным.

Таким образом, в данной работе была поставлена цель изучить влияние pH среды на стадии гидролиза на свойства продуктов, получаемых золь-гель методом на примере систем NiO-MgO и $CoO_x$-MgO. Для этого был синтезирован ряд образцов с pH растворов 1, 3, 5, 7 и 9. Все образцы были исследованы методом низкотемпературной адсорбции азота и протестированы в девяти циклах температурно-программируемого восстановления-окисления. Показано, что, начиная со второго цикла восстановления-окисления система – переносчик кислорода начинает работать в стабильном режиме, поглощая водород в заданном температурном интервале.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390054-1). Физико-химические исследования были выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Национальный центр исследования катализаторов».

**Литература:**

[1] Vedyagin A.A. et al. Sol–gel synthesis and characterization of two-component systems based on MgO // J. Sol-Gel Sci. Technol. Springer New York LLC, 2017. Vol. 82, № 2. P. 611–619.
[2] Karnaukhov T.M. et al. Study on reduction behavior of two-component Fe–Mg–O oxide system prepared via a sol-gel technique // Int. J. Hydrogen Energy. Elsevier Ltd, 2017. Vol. 42, № 52. P. 30543–30549.
[3] Karnaukhov T.M. et al. Sol–gel synthesis and characterization of the binary Ni–Mg–O oxide system // J. Sol-Gel Sci. Technol. Springer New York LLC, 2019. Vol. 92, № 1. P. 208–214.
[4] Vedyagin A.A. et al. Synthesis of binary Co–Mg–O oxide system and study of its behavior in reduction/oxidation cycling // Int. J. Hydrogen Energy. Elsevier Ltd, 2019. P. 20690–20699.

## СД-I-5
## Формирование текстурных свойств оксида алюминия, синтезированного темплатным методом

Воробьева Е.Е.[1], Лузина Е.В.[1,2], Мельгунов М.С.[1], Пархомчук Е.В.[1]
*1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*
*2 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*
*catherina.vorobieva@gmail.com*

Оксид алюминия - это соединение, широко используемое в качестве катализатора или его носителя в различных промышленных процессах. Для большинства процессов наиболее важным критерием выбора материала является наличие оптимальной пористости. Чаще всего данное понятие подразумевает наличие иерархической структуры пор, содержащей мезо- (2-50 нм) и макропоры (>50 нм). Наличие таких транспортных каналов обеспечивает быстрый доступ молекул к активным центрам катализатора. Создание материалов, обладающих определенной иерархической пористостью и достаточными удельными величинами площади поверхности и объема пор, является актуальной задачей современного катализа.

Среди методов создания дополнительной пористости материала наиболее привлекательным является метод темплатного синтеза. Этот метод позволяет управлять текстурой катализатора, а именно размером пор и их связностью, применяя удаляемый темплат [1]. В качестве темплата используются различные выгорающие добавки [2, 3, 4]. Выбор темплата чаще всего зависит от требуемого размера пор, коммерческой доступности и цены. Ряд авторов сообщают также, что размер и связность пор зависят не только от типа темплата, но и от его концентрации [5, 6].

В данной работе авторы синтезировали две серии образцов с разными предшественниками оксида алюминия, темплатами и их концентрациями. В первой серии в качестве темплата были использованы микросферы полистирола размером около 250 нм, синтезированные в лабораторных условиях, а в качестве предшественника оксида алюминия – смесь байерита и псевдобемита. Во второй серии коммерческий акриловый полимер, содержащий поверхностно-активные добавки, использовался в качестве темплата, а бемит – в качестве предшественника оксида алюминия. Образцы были синтезированы следующим образом: смесь, состоящую из необходимого количества предшественника оксида алюминия, азотной кислоты, этиленгликоля, этилового спирта и темплата, перемешивали в смесителе до достижения пастообразной массы с минимальным содержанием воды; готовую пасту экструдировали, получая гранулы 35мм*70 мм; гранулы сушили при комнатной температуре в течение суток, а затем прокаливали при 700°C со скоростью нагрева 3 °C/мин. Таким образом, были получены и затем проанализированы рядом физико-химических методов две серии образцов с содержанием темплата от 0 до 37 масс.%.

В результате было показано, что возможность гомогенизации композитной пасты является ключевым фактором образования пористости. Использование порошка полистирольных микросфер делает композит неоднородным, что приводит к формированию крупных полостей размером около 1000 нм, негативно отражающихся на прочности гранул

катализатора. В свою очередь, частицы акрилового полимера, независимо от их содержания, располагаются достаточно однородно, не агрегируя друг с другом. Это связано с наличием стабилизаторов и поверхностно-активных веществ, которые хорошо обволакивают частицы гидроксида алюминия во время синтеза. Это позволяет полимерам равномерно выгорать, не создавая трещин, а также связывать полости. Показано, что для точного контроля размера и связности пор содержание темплата должно быть более 20масс.% (Рис.1).

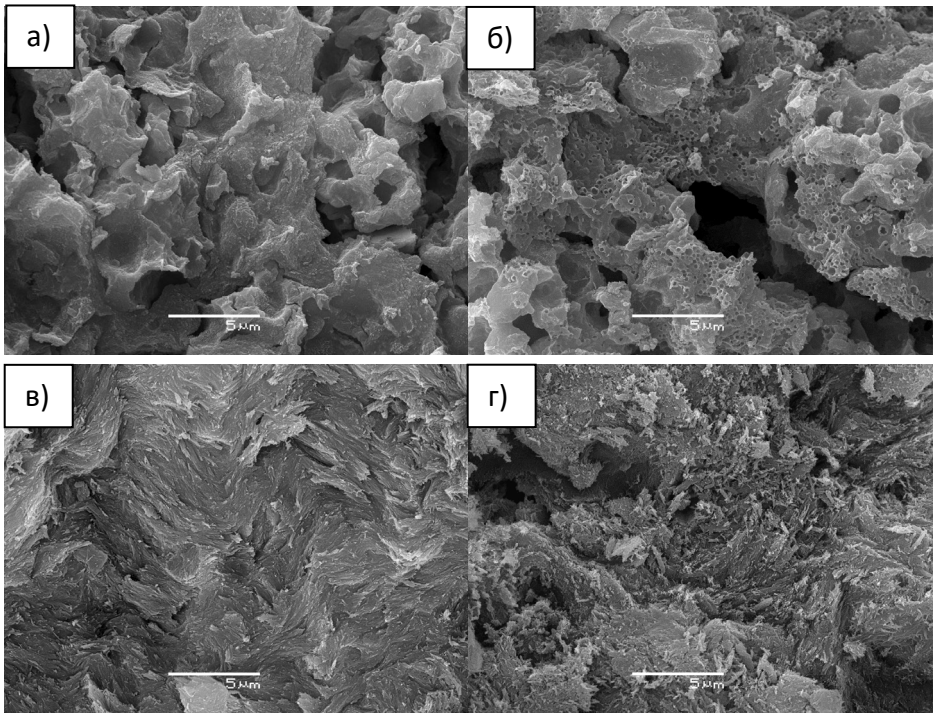



*Рис. 1. Снимки СЭМ образцов первой серии, полученных без (а) и с 22,5 масс. % темплата в виде полистирольных микросфер (б), второй серии образцов, полученных без (в) и с 19,8 масс.% (г) темплата в виде акриловой дисперсии*

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

**Литература:**

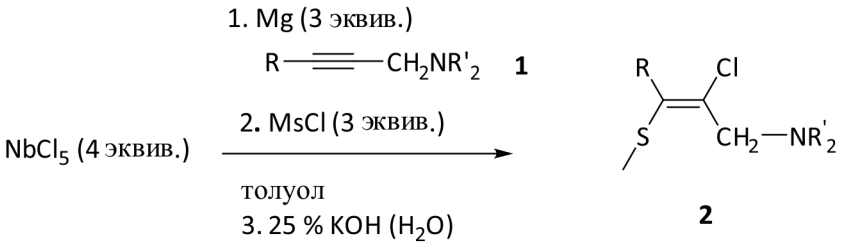
[1] W. Schwieger, A.G. Machoke, T. Weissenberger, A. Inayat, T. Selvam, M. Klumpp, A. Inayat, Hierarchy concepts: Classification and preparation strategies for zeolite containing materials with hierarchical porosity, Chem. Soc. Rev. 45. 2016. С. 3353–3376.
[2] P. Bai, P. Wu, W. Xing, D. Liu, L. Zhao, Y. Wang, B. Xu, Z. Yan, X.S. Zhao, Synthesis and catalytic properties of ZSM-5 zeolite with hierarchical pores prepared in the presence of n-hexyltrimethylammonium bromide, J. Mater. Chem. A. 3. 2015. С. 18586–18597.
[3] B.T. Holland, L. Abrams, A. Stein, Dual templating of macroporous silicates with zeolitic microporous frameworks, J. Am. Chem. Soc. 121. 1999. С. 4308–4309.
[4] B. Wang, Preparation of Macroporous Al2O3 by Template Method, Coord. Chem. Rev. 250. 2006. С. 242–258.
[5] R. Snel, Control of the porous structure of amorphous silica-alumina, Appl. Catal. 12. 1984. С. 347–357.
[6] E. V. Parkhomchuk, K. V. Fedotov, V.S. Semeykina, A.I. Lysikov, Polystyrene microsphere-template method for textural design of alumina – an effective catalyst support for macromolecule conversion, Catal. Today. 2019.

## СД-I-6

# Новая реакция хлортиолирования замещенных 2-алкиниламинов с помощью метансульфонилхлорида под действием системы реагентов $NbCl_5$-Mg

Габдуллин А.М., Кадикова Р.Н., Рамазанов И.Р., Мозговой О.С., Джемилев У.М.
*ИНК УФИЦ РАН, Уфа, Россия*
*saogabdullinsao@gmail.com*

Разработка эффективных методов получения β-галогеналкенилсульфидов является важной задачей органического синтеза, так как атом галогена может быть легко преобразован в различные функционально замещенные производные алкенилсульфидов. Представленный в данной работе метод получения (*E*)-β-хлорвинилсульфидов, в отличие от таких известных в литературе методов хлортиолирования ацетиленов, как электрофильное хлортиолирование терминальных ацетиленов с помощью сульфенилхлорида [1], бромтиолирование с помощью сульфенилбромида [2], а также Pd- и Fe-катализируемое регио- и стереоселективное присоединение сульфенилхлоридов к терминальным ацетиленам [3,4], позволяет осуществить однореакторное регио- и стереоселективное превращение ацетиленов в азотсодержащие (*E*)-β-хлорвинилсульфиды. Нами установлено, что реакция 2-алкиниламинов **1** с 4 эквив. $NbCl_5$ и 3 эквив. металлического Mg в растворе толуола с последующим добавлением 3 эквив. метансульфонилхлорида (MsCl) при комнатной температуре сопровождается (после щелочного гидролиза) образованием после 8 ч. азотсодержащих (*E*)-β-хлорвинилсульфидов **2** с выходом 67-79%.




**2a**: R = *n*-Hex, $NR'_2$ = морфолил (78%)
**2b**: R = *n*-Bu, $NR'_2$ = $N(CH_2)_5$ (80%)
**2c**: R = *n*-Bu, $NR'_2$ = морфолил (79%)
**2d**: R = Ph, $NR'_2$ = морфолил (67%)

1. $NbCl_5$ (4 эквив.), Mg (3 эквив.), 2-алкиниламин (1 эквив.), толуол, 40 °C, 4 ч.
2. MsCl (3 эквив.), r.t., 8 ч.

*Схема 1. Восстановление 2-алкиниламинов с помощью реагента $NbCl_5$-Mg*

Мы предположили следующую схему хлортиолирования 2-алкиниламинов. Возможно, что восстановление сульфоновой группы до сульфидной происходит под действием системы реагентов $NbCl_5$-Mg (Схема 2, (1)). Согласно литературе [5], ключевой стадией Cu-катализируемого хлортиолирования ацетиленов, а также $FeCl_2$-катализируемого хлорсульфонирования 1-алкинилхлоридов [6] является присоединение сульфонил-радикала к тройной связи. В связи с этим мы предположили, что обнаруженное превращение может инициироваться комплексом “$NbCl_4$” **A**, генерируемым в результате реакции восстановления $NbCl_5$ с помощью металлического магния в растворе толуола (Схема 5, (2)). Сгенерированный парамагнитный “$NbCl_4$” **A** может, в свою очередь, инициировать гомолиз S-Cl связи

сульфенилхлорида с образованием сульфенил-радикала **B** и $NbCl_5$. Хорошо известно, что такие мономерные координационные комплексы низковалентного ниобия, как $NbCl_4L_2$ являются парамагнитными [7]. Присоединение сульфенил-радикала **B** к 2-алкиниламину сопровождается образованием алкил-радикала **C**. Далее алкил-радикал **C** претерпевает превращение с образованием энергетически выгодного *E*-изомера и регенерацией "$NbCl_4$". Аналогичное *транс*-присоединение сульфонилхлоридов к тройной связи описано в литературе [8].

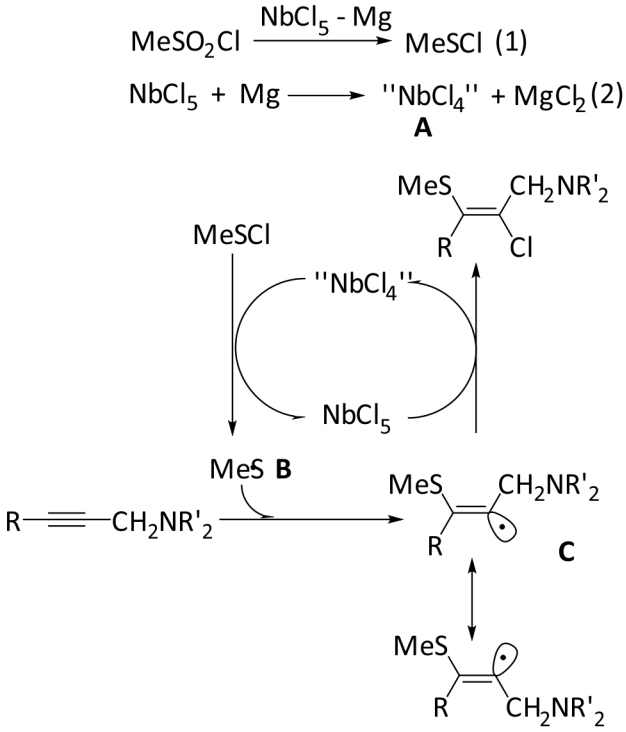



*Схема 2. Предполагаемый механизм*

Таким образом, нами впервые предложен регио- и стереоселективный метод получения азотсодержащих (*E*)-β-хлорвинилсульфидов на основе реакции 2-алкиниламинов с метансульфонилхлоридом в присутствии стехиометрических количеств хлорида ниобия (V) и металлического магния в растворе толуола.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 20-33-90274.

**Литература:**

[1] Calo V., Scorrano G., Modena G. // J. Org. Chem. 1969. Vol. 34. P. 2020−2022.
[2]. Benati L., Montevecchi P. C., Spagnolo P. // Tetrahedron. 1993. Vol. 49. P. 5365−5376.
[3]. Wasaki M., Fujii T., Yamamoto A., Nakajima K., Nishihara Y. // Chem. - Asian J. 2014. Vol. 9. P. 58−62.
[5] Liang S., Jiang L., Wen-bin Yi, Wei J. // Org. Lett. 2018. Vol. 20. P. 7024−7028.
[6] Wang L., Zhu H., Che J., Yang Y., Gangguo Zhu. // Tetrahedron Letters. 2014. Vol. 55. P. 1011–1013.
[7] Zeng X.; Ilies L.; Nakamura E. // Org. Lett. 2012, 14, 954.
[8] Amiel Y. Tetrahedron Lett. // 1971. Vol. 8. P. 661.

## СД-I-7
## Детонационный синтез катализаторов разложения муравьиной кислоты

Герасимов Е.Ю.[1,3], Кашкаров А.О.[2,3], Мороз Б.Л.[1], Булушев Д.А.[1], Голубь Ф.С.[1], Пруээл Э.Р.[2,3]
*1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*
*2 – Институт Гидродинамики СО РАН, Новосибирск, Россия*
*3- НГУ, Новосибирск, Россия*
*gerasimov@catalysis.ru*

Разработка методик синтеза нанесенных катализаторов активно развивается в настоящее время. Огромное количество публикаций посвящено изучению катализаторов на основе благородных металлов, нанесенных на углеродные материалы. Как правило, синтез таких катализаторов происходит в несколько ступеней, т.е. сначала нужно получить углеродный материал с необходимыми свойствами и на него нанести активный компонент, при этом после нанесения благородных металлов происходят различные постобработки катализатора, необходимые для достижения заданных свойств.

В настоящей работе был разработан новый метод синтеза нанесенных катализаторов с использованием техники детонации. Особенностью данного метода является получение готового катализатора практически в одну стадию без дальнейших постобработок. Полученные образцы представляли из себя ультрадисперсные частицы Pd нанесенные на углеродный материал, полученный в результате детонации.

Во фронте детонации происходит термическое разложение предшественников с образованием металлов в атомарном состоянии, из которых за фронтом детонации формируются наночастицы предположительно по диффузионному механизму. Высокая температура и давление вызывают стремительное расширение области, занятой продуктами детонации с характерными скоростями в несколько километров в секунду. Это ограничивает время формирования наночастиц несколькими микросекундами, а, следовательно, и их предельный размер.

Исследование катализаторов комплексом физико-химических методов показало наличие частиц благородных металлов с широким диапазоном размеров от кластерных форм до 20 нм, располагающимися на поверхности углеродной матрицы. Данные спектроскопии фиксируют наличие достаточно большого (более 10 %) содержания азота в структуре полученного материала.

Исследование данных образцов в реакции разложения муравьиной кислоты показало, что данные катализаторы обладают повышенной, по сравнению с модельными катализаторами активностью и селективностью. Было показано, что в зависимости от исходного реагента менялся диапазон размеров частиц, а также процент нанесения благородных металлов, что также влияло на характер каталитической активности. Высокое содержания азота в данных углеродных материалах, также положительно влияет на проявленную каталитическую активность, что делает разработанный метод синтеза достаточно перспективным.

# СД-I-8
# Квантовохимическое исследование стереоселективности реакции олигомеризации алкенов с участием алкилхлоридных биметаллических комплексов на основе цирконо- и титаноценов

Исламов Д.Н., Тюмкина Т.В., Парфенова Л.В.
*Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа, Россия*
*islamov19@gmail.com*

Каталитические реакции ди-, олиго- и полимеризация алкенов востребованы в различных областях человеческой деятельности, поскольку позволяют синтезировать большое разнообразие продуктов, структура которых зависит от типа применяемой каталитической системы [1-3]. К настоящему времени в качестве катализаторов гомо- и сополимеризации олефинов предложено огромное количество комплексов, в том числе на основе цирконо(титано)ценов и алюминийорганических соединений [3-9]. Тем не менее, остается важным вопрос установления механизма данных реакций, в том числе установления зависимости между структурой комплексов и их каталитическими свойствами.

С целью выявления факторов, определяющих стереоселективность в реакции димеризации с участием комплексов Ti и Zr [10,11] в данной работе была проведена серия расчетов по определению термодинамических и активационных параметров двух последовательных стадий (Схема 1) внедрения пропена в алкилхлоридные биметаллические комплексы $L_2TiMeCl\text{-}AlMe_3$ **1** и $L_2ZrMeCl\text{-}AlMe_3$ **2** (где $L_2$ = $Cp_2$, $Ind_2$, $Me_2SiInd_2$) с использованием квантовохимического метода PBE/3ζ (Priroda 6 [12]). Для сравнения аналогичные реакции были исследованы с участием катиона $[L_2MR^+]$ (M= Ti, Zr) с помощью данного метода. Кроме того, было проведено моделирование стадии “обрыва цепи” с учетом возможности β-H элиминирования и образования винилиденовых олигомеров.

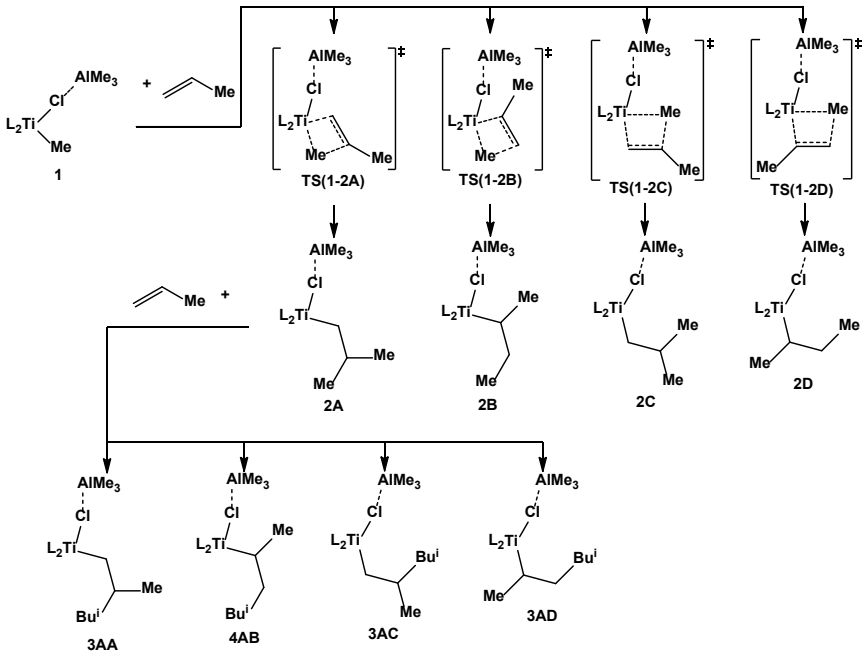



*Схема 1. Стадии внедрения двух молекул пропена на примере комплекса $L_2TiMeCl\text{-}AlMe_3$*

Для каждого из комплексов рассмотрены четыре возможных варианта атаки молекулы олефина, приводящие к A-D региоизомерам. Реакция роста цепи также смоделирована с учетом различных маршрутов взаимодействия молекулы олефина по связи Me-C образовавшихся комплексов. Установлено, что независимо от структурных особенностей лигандов реакция роста цепи, т.е. внедрения второй молекулы олефина в образовавшийся комплекс $L_2$MeAlkCl-Al$Me_3$, энергетически является более выгодной по сравнению с реакцией внедрения первой молекулы олефина. Обнаружено, что региоселективность комплексов в реакциях олигомеризации в значительной степени зависит от структуры лиганда металлоценового комплекса. Так, анса- комплексы демонстрируют большую степень региоселективности. Полученные данные хорошо согласуются с экспериментальными данными [11]. Сравнительный анализ энергетических параметров реакций позволил определить взаимосвязь каталитических свойств металлоценов с природой металла (M = Ti и Zr) и структурой лиганда в составе ключевого комплекса.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 19-73-10122.

**Литература:**

[1] McGuinness D.S. // Chemical Reviews. 2011. V. 111. P. 2321-2341.
[2] Gromada J., Carpentier J.-F., Mortreux A. // Coordination Chemistry Reviews. 2004. V. 248. P. 397-410.
[3] Alt H.G., Köppl A. // Chemical Reviews. 2000. V. 100. P. 1205-1222.
[4] Cecchin G., Morini G., Piemontesi F. // Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. 2000. V. 26. P. 502-554.
[5] Resconi L., Cavallo L., Fait A., Piemontesi F. // Chemical Reviews. 2000. V. 100. P. 1253-1346.
[6] Coates G.W. // Chemical Reviews. 2000. V. 100. P. 1223-1252.
[7] Hlatky G. // Chemical Reviews. 2000. V. 100. P. 1347-1376.
[8] Collins R.A., Russell A.F., Mountford P. // Applied Petrochemical Research. 2015. V. 5. P. 153-171.
[9] Janiak Ch. // Coordination Chemistry Reviews. 2006. V. 250. P. 66-94.
[10] Parfenova L.V., Kovyazin P.V., Gabdrakhmanov V.Z., Istomina G.P., Ivchenko P.V., Nifant'ev I.E., Khalilov L.M., Dzhemilev U.M. // Dalton Transactions. 2018. V. 47. P. 16918-16937.
[11] Kovyazin P.V., Abdullin I.N., Parfenova L.V. // Catalysis Communications. 2019. V. 119. P. 144-152.
[12] Laikov D.N. // Chemical Physics Letters. 1997. V. 281. P. 151-156.

## СД-I-9
## Окисление метанола и этанола на Pt(111): *Operando* исследование методом PM IRRAS

Селиванова А.В.[1], Айдаков Е.Е.[1,2], Демина В.Г.[1,2], Литвинцева К.А.[1,2], Сараев А.А.[1,2], Каичев В.В.[1,2], Бухтияров В.И.[1,2]
*1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*
*2 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*
*vvk@catalysis.ru*

В работе представлены результаты исследования реакций окисления метанола и этанола на поверхности монокристалла Pt(111). Исследования проводились методом Фурье ИК спектроскопии в режиме модуляции поляризации ИК излучения (Polarization Modulation Infrared reflection absorption spectroscopy, PM-IRRAS). Отличительной особенностью данного метода является возможность одновременной записи спектров адсорбированных молекул и молекул в газовой фазе [1]. В ходе эксперимента луч ИК излучения проходит через поляризатор и электрооптический модулятор на основе ZnSe и падает под скользящим углом на поверхность модельного катализатора. При этом s-поляризованный отраженный луч (в котором вектор электрического поля параллелен поверхности) практически полностью отражается от поверхности и, соответственно, несет информацию о поглощении в газовой фазе; p-поляризованное излучение (вектор электрического поля перпендикулярен поверхности) поглощается молекулами, как в газовой фазе, так и молекулами, адсорбированными на поверхности катализатора. Соответственно, разностная интерферограмма (Rp − Rs) используется для получения спектров поглощения адсорбированных частиц, в то время как суммарная интерферограмма (Rp + Rs) используется для построения спектра поглощения в газовой фазе. Последнее верно при достаточно высоком давлении (обычно выше 1 мбар), когда интенсивность поглощения адсорбированных частиц намного меньше поглощения в газовой фазе. Таким образом, меняя давление, состав газовой фазы и температуру катализатора, можно проводить *operando* исследования гетерогенных каталитических реакций. Экспериментальная установка подробно описана в работах [2,3].

Исследования окисления этанола проводились при парциальном давлении этанола равном 5 мбар. Установлено, при комнатной температуре скорость окисления мала, однако уже при 320 К в избытке кислорода происходит образование ацетальдегида характеризующегося полосой поглощения в районе 1750 $см^{-1}$. $CO_2$ – продукт полного окисления появляется лишь при нагреве до 370 К. Конверсия этанола растет с ростом температуры, однако даже при 600 К в газовой фазе наблюдаются как $CO_2$, так и ацетальдегид. Кроме того, наблюдается полоса поглощения в районе 1795 $см^{-1}$, которую можно отнести к уксусной кислоте. На поверхности наблюдается образование ацетатов и/или карбонатов – полоса поглощения в районе 1423 $см^{-1}$. Образование CO ни на поверхности, ни в газовой фазе не зафиксировано.

В аналогичных исследованиях окисления метанола на платине было показано, что уже при 350 К происходит как полное окисление метанола до $CO_2$, так и парциальное окисление с образованием метил формиата, характеризующегося полосами поглощения в районе 1754 и 1187 $см^{-1}$. Образование формальдегида нельзя исключить – для него также характерна полоса поглощения в районе 1750 $см^{-1}$. При этом на поверхности образуются формиаты и/или карбонаты – полоса поглощения в районе 1414 $см^{-1}$. Образование CO ни на поверхности, ни в газовой фазе не зафиксировано. Следует отметить, что ранее при in situ исследовании окисления метанола на Pt(111) методом РФЭС при давлении порядка 0.01 мбар образование адсорбированного CO наблюдалось при температурах от 340 до 500 К, как в избытке так и недостатке кислорода [4]. Это противоречие объясняется высокой активностью платины в реакции окисления CO. Увеличение парциального давления $O_2$ до 50 мбар в PM IRRAS экспериментах приводит к полному удалению CO с поверхности платины.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Науки и Высшего Образования Российской Федерации (грант 075-15-2019-1876).

**Литература:**

[1] Rupprechter G. // Adv. Catal. 2007. V. 51. P. 133-263.
[2] Kaichev V.V., Selivanova A.V., Tsapina A.M., Saraev A.A., Bukhtiyarov V.I. // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. P. 7259-7265.
[3] Selivanova A.V., Kremneva A.M., Saraev A.A., Kaichev V.V., Bukhtiyarov V.I. // Appl. Surf. Sci. 2021. V. 535. P. 147717.
[4] Miller A.V., Kaichev V.V., Prosvirin I.P., Bukhtiyarov V.I. // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. P. 8189-8197.

## СД-I-10

# Влияние монооксида углерода на скорость окисления пропана на платиновом стекловолокнистом катализаторе

Ковалев Е.В., Садовская Е.М.
*Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*
*kovalev@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 катализаторы [1-3]. На практике отходящие газы промышленных предприятий представляют собой многокомпонентные смеси, содержащие, как правило, различные ЛОС и CO. Однако работ, в которых проводилось исследование влияния CO на конверсию углеводородов при их совместном окислении на платине очень мало. В тех работах, где такой анализ проводился, результаты показаны прямо противоположные [4,5]: от негативного влияния на скорость окисления ЛОС, до положительного. Механизм воздействия CO на кинетику окисления углеводородов неясен, и вероятно он может быть различным для различных типов платиновых катализаторов. Влияние CO на скорость окисления ЛОС может зависеть как от концентраций CO и ЛОС, так и от концентрации кислорода, температуры реакции, размера и степени окисления платины.

В данной работе проведено исследование влияния CO на кинетику окисления пропана на платиновом стекловолокнистом катализаторе (Pt/CB), с содержанием платины 0.02%вес. Данный катализатор проявляет более высокую удельную активность в глубоком окислении различных ЛОС в расчете на грамм платины, по сравнению с традиционными нанесенными катализаторами на основе $Al_2O_3$, и в настоящее время успешно используется в промышленности для очистки газовых выбросов от ЛОС [6, 7]. Высокая активность Pt/CB в глубоком окислении углеводородов обусловлена специфическим состоянием платины, которая стабилизируется в приповерхностных слоях стекловолокна в виде высоко дисперсных металл-оксидных $Pt^0$-$Pt^{2+}$ кластеров [8-10]. Ранее было проведено детальное исследование кинетики окисления пропана на данном катализаторе. Предложен механизм и кинетическая модель реакции, которая адекватно описывала кинетические зависимости в достаточно широкой области концентрации реагентов и температур [11]. Предполагалось, что кислород адсорбируется на $Pt^0$, а для адсорбции пропана необходима пара центров $Pt^0$- $Pt^{2+}$. Поскольку центров $Pt^0$ много больше, чем $Pt^{2+}$ (3:1 по данным РФЭС), пропан не может заблокировать адсорбцию кислорода, а кислород (при относительно высоких концентрациях) может практически полностью заблокировать адсорбцию пропана.

Во всех экспериментах в смеси 1.8% $O_2$+ 0.18% $C_3H_8$+ 0.1% CO + He для баланса конверсия CO была близка к 100%. При температуре 241°C наблюдается явное увеличение скорости окисления пропана в присутствии CO (Рис. 1). Эффект от добавления CO ($\Delta R$) выраженный как разность скоростей окисления пропана в присутствии и без CO и отнесенный к скорости реакции без CO в смеси составляет 27%. При уменьшении температуры

положительный эффект ослабевает. При температуре 178°C эффект от добавления CO становится отрицательным (-70%).

Исходя из представлений, которые были ранее заложены в механизм окисления пропана на данном катализаторе [11], было предположено, что эффект от добавления CO на скорость окисления пропана определяется двумя кинетическими факторами. С одной стороны, присутствие CO в реакционной смеси увеличивает скорость титрования адсорбированного кислорода, что приводит к освобождению дополнительных центров $Pt^0$, необходимых для адсорбции пропана. С другой стороны, платиновые центры могут блокироваться адсорбированным CO. При высокой температуре доминирует первый фактор, в результате скорость окисления пропана увеличивается по сравнению со скоростью реакции без CO. При низких температурах доминирует второй фактор, в результате чего скорость целевой реакции уменьшается. Данные предположения были полностью подтверждены численным моделированием кинетики протекания окисления пропана в присутствии и без CO в реакционной смеси.

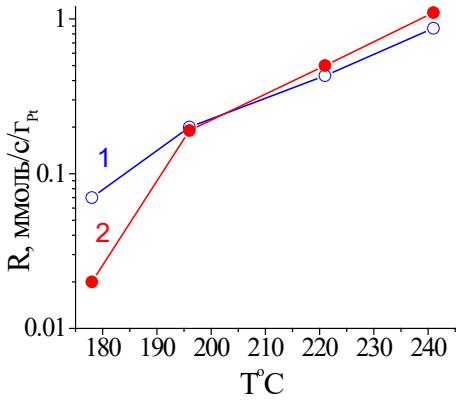



*Рисунок 1. Температурная зависимость скорости окисления пропана в различных смесях:*
***1** – 1.8% $O_2$+ 0.18 % $C_3H_8$ + He для баланса и*
***2** – 1.8% $O_2$+ 0.18% $C_3H_8$+ 0.1% CO + He для баланса.*

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

**Литература:**

[1] Enterkin J.A., Setthapun W., Elam J.W., Christensen S.T., Rabuffetti F.A., Marks L.D., Stair P.C., Poeppelmeier K.R., Marshall C.L. // ACS Catal. 2011. V.1. P.629–635.
[2] Liu Y.R., Li X., Liao W.M., Jia A.P., Wang Y.J., Luo M.F., Lu J.Q. // ACS Catal. 2019. V.9. P.1472–1481.
[3] He C., Cheng J., Zhang X., Douthwaite M., Pattisson S., Hao Z. // Chem. Rev. 2019. V.119. P. 4471–4568.
[4] Yao H.C., Stepien H.K., Gandhi H.S. // J. Catal. 1981. V.67. P.231-236.
[5] Patterson M.J., Angove D.E., Cant N.W. // Appl. Catal. B Environ. 2000. V.26. P.47–57.
[6] Загоруйко А.Н., Лопатин С.А., Бальжинимаев Б.С., Гильмутдинов Н.Р., Сибагатуллин Г.Г., Погребцов В.П., Назмиева И.Ф. // Катализ в промышленности. 2010. № 2. С. 28.
[7] Бальжинимаев Б.С., Сукнёв А.П., Гуляева Ю.К., Ковалев Е.В. // Катализ в промышленности. 2015. Т.15. №.4. С.22-29.
[8] Симонова Л.Г., Барелко В.В., Токтарев А.В., Черашев А.Ф., Чумаченко В.А., Бальжинимаев Б.С. // Кинетика и катализ. 2002. Т.43. №.1. С.67-73.
[9] Bal'zhinimaev B.S., Kovalyov E.V., Kaichev V.V., Suknev A.P., Zaikovskii V.I. // Top. Catal. 2017. V.60. P.73–82.
[10] Бальжинимаев Б. С. // Успехи в химии. 2020 V.89 (11). P.1184–1203.
[11] Kovalyov E.V., Sadovskaya E.M., Bal'zhinimaev B.S. // Chem. Eng. J. 2018. V.349. P.547–553.

## СД-I-11

# Многокритериальное оптимальное управление условиями проведения каталитических реакций на основе детализированной кинетики

Коледина К.Ф.[1,2], Коледин С.Н.[2], Губайдуллин И.М.[1,2]
*1 – Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа, Россия*
*2 – Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия*
*koledinakamila@mail.ru*

Целью работы является определение оптимальных значений динамически изменяющихся технологических параметров каталитических реакций на основе детализированной кинетики. Схема химических превращений процесса определяет его кинетическую модель. В зависимости от целей и критериев оптимальности проводится детализация схемы до необходимого и достаточного уровня. Рассчитанные значения кинетических параметров – констант скоростей, энергий активации, предэкспоненциальных множителей, позволяют полностью определить кинетическую модель процесса и провести его оптимизацию или оптимальное управление [1].

При постановке математической задачи многокритериального оптимального управления условиями проведения реакций металлокомплексного катализа необходимо учитывать: варьируемые параметры, параметры управления, прямые и функциональные ограничения на параметры (граничные условия), взаимонезависимые критерии оптимальности.

В работе применяются алгоритмы многокритериальной (МКО) оптимизации: алгоритмы зондирования и алгоритмы Парето-аппроксимации.

Суть решения задачи МКО алгоритмами зондирования - разбить области определения на небольшие ячейки, затем в каждой найти решение критериев оптимальности, затем определить недоминируемые точки (фронт Парето, неулучшаемые значения в области целевых показателей) и, соответствующее ему множество Парето (соответствующие значения в области варьируемых параметров). Минусом алгоритма является то, что потребуются большие вычислительные мощности и затраты времени. При увеличении числа параметров сеточный алгоритм малоприменим, так как затраты увеличиваются значительно. Решением проблемы являются эволюционные алгоритмы многокритериальной оптимизации или алгоритмы Парето-аппроксимации.

Наиболее эффективным методом конца XXв., основанный на ранжировании, считается Non-dominated Sorting Genetic Algorithm (NSGA) (Srinivas и Deb, 1994 г.) [2]. Рассматриваются первые недоминируемые точки (фронт), которым ставится в соответствие некоторое значение фитнесс-функции. Затем эти точки декомпозируются по данным значениям и исключаются из последующих аналогичных процедур. И после каждого этапа всем текущим недоминируемым точкам ставится в соответствие значение меньшее минимального декомпозированного значения фитнесс-функции. Дальнейшее развитие многоцелевых алгоритмов оптимизации шло по пути улучшения алгоритмов, которые были разработаны ранее. Был создан алгоритм Non-dominated Sorting Genetic Algorithm II (NSGA-II) [K.Deb and oth. 2002] [3]. В начале алгоритма, согласно принципам ранжирования, происходит присвоение каждой особи своего

ранга. Недоминируемые точки имеют первый ранг, точки которые доминируются только точками первого ранга имеют второй ранг и т.д. Также оценивается скученность полученных особей, чем больше расстояние – тем разнообразие популяции больше. При каждой итерации происходит выбор потомков на основе ранга и скученности (близости) особей. В дальнейшем в итерации выбирают лучшие точки на основе скрещивания, а также мутации, что обеспечивает разнообразие следующей популяции. Родители и потомки объединяются в одну популяцию с лучшими решениями и т.д.

Применяются методы и алгоритмы приближенного решения задач оптимального управления. Метод сведения задачи оптимального управления к задаче нелинейного программирования. Покрываем интервал [0,t*] равномерной или неравномерной сеткой с узлами $t_i$. Оптимальное управление u*(t) определяем в классе кусочно-постоянных функций. Тогда имеем задачу нелинейного программирования с вектором управлений U.

Метод вариаций в пространстве управлений. На каждой итерации вариация управления определяется путем минимизации линейной части приращения критерия качества управления, вызванного этой вариаций управления.

Метод локальных вариаций. [0,T]. Покрываем интервал [0,t*] некоторой сеткой с узлами $t_i$. Для каждого из узлов сетки выполняется: выполнение всех возможных локальных вариаций траектории; вычисление для каждой из этих вариаций соответствующих вариаций критерия качества управления; выбор локальной вариации, которая приводит к наибольшему уменьшению критерия качества управления.

Для реакции синтеза бензилалкиловых эфиров с применением металлокомплексных катализаторов поставлена и решена задача многокритериальной оптимизации по выходу целевого и побочного продуктов.

**Литература:**

[1] K. F. Koledina, S. N. Koledin, A. P. Karpenko, I. M. Gubaydullin, M. K. Vovdenko Multi-objective optimization of chemical reaction conditions based on a kinetic model // Journal of Mathematical Chemistry. 2019. Volume 57. Issue 2. pp 484–493.

[2] N. Srinivas, K. Deb Muiltiobjective optimization using nondominated sorting in genetic algorithms // Evolutionary computation. 1994. 2 (3). P. 221 – 248.

[3] D. Kalyanmoy, A. Pratap, S. Agarwal, T. Meyarivan A Fast and Elitist Multiobjective Genetic Algorithm: NSGA-II // IEEE transactions on evolutionary computation. 2002. Volume 6, Number 2. P.182-197.

## СД-I-12

# Теоретический дизайн самособирающихся лигандных монослоев платиновых катализаторов для регио- и стереоселективных адсорбции и катализа

Лившиц Г.Д., Игнатов С.К.
*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, химический факультет, Нижний Новгород, Россия*
*grigory.livshits@gmail.com*

Создание стереоселективных катализаторов является одной из наиболее актуальных проблем современного катализа. Так, стереоселективное гидрирование непредельных соединений представляет собой важнейшую стадию синтеза для фармацевтической, косметологической парфюмерной, промышленностей.

Одним из подходом к решению этой проблемы является разработка ориентирующих лигандных монослоев на поверхности гетерогенных катализаторов. В настоящей работе проведен дизайн подобных покрытий и теоретическая проверка их ориентирующего действия в процессах адсорбции хиральных кетонов и аминокислот. В качестве ориентирующих лигандов (ОЛ) рассмотрены 7 производных пиридина (см. рис. 1.), которые далее обозначаются «Тип/Заместитель». Выбор этих молекул определяется их потенциальной способностью к координации на поверхности платины, являющейся активным катализатором гидрирования.

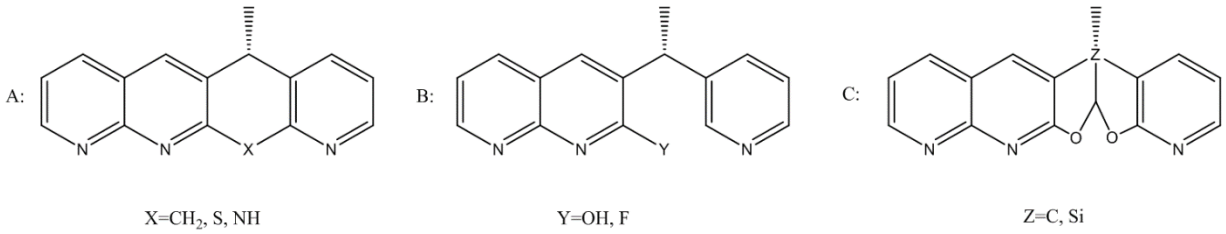
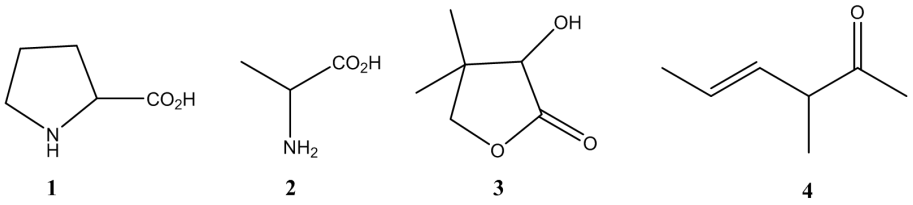



*Рис. 1. Ориентирущие лиганды типа A,B,C с заместителями X,Y,Z*

Поверхность катализатора моделировалась кластерами $Pt_{36}$, $Pt_{64}$, $Pt_{100}$, соответствующими тетрагональным фрагментам (6x6), (8x8), (10x10) поверхности Pt(100) монокристалла платины. На поверхность кластера помещались несколько ОЛ, моделирующих лигандный монослой. Полученная модель оптимизировалась при фиксированных боковых атомах Pt методами PM6 и DFT (B3LYP в псевдопотенциальных базисах LANL2DZ и CRENBS для атомов Pt и 6-31G(d,p), LANL2DZ для остальных атомов). Энергия адсорбции различных ориентирующих лигандов составила 34-57 ккал/моль. По результатам данной оптимизации были выбраны ОЛ, обладающие лучшими геометрическими характеристиками монослоя и лучшей энергией адсорбции.

Для этих покрытий было проведено моделирование коадсорбции реагента на модифицированной поверхности катализатора (поверхность кластера + молекулы ОЛ + хиральный реагент). В качестве хиральных реагентов выступали L- и D-пролин **1**, аланин **2**, пантолактон **3** и ненасыщенный кетон 3-метилгекс-4-ен-2-он $C_7H_{12}O$ **4** (рис. 2.).




1 2 3 4

*Рис. 2. Хиральные реагенты*

Было установлено, что энергия взаимодействия кетонов с поверхностью катализатора недостаточна для формирования устойчивых адсорбционных комплексов в присутствии ориентирующих лигандов, то есть реакция их восстановления должна значительно замедляться. Вместе с тем, пролин и аланин образуют с модифицированной поверхностью платины устойчивые адсорбционные комплексы, энергия которых существенно зависит от их хиральности. Так, энергия адсорбции D-пролина на поверхности платины, модифицированной лигандами типа A/X=S находится в диапазоне 8-23 ккал/моль по данным расчета PM6 в зависимости от взаимного расположения хиральной молекулы и ориентирующих лигандов, а для L-изомера данная энергия составляет 6-13 ккал/моль (рис. 3.)

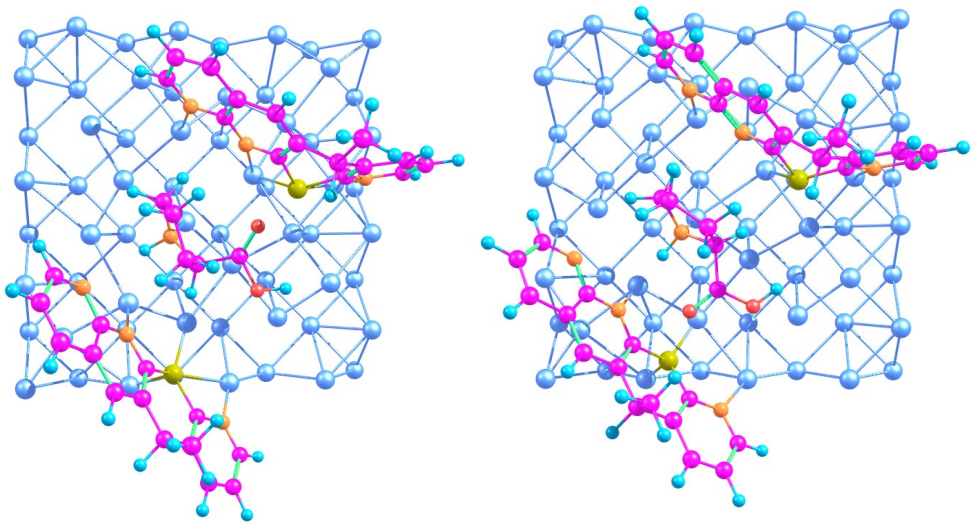


*Рис. 3. Оптимизированные системы «кластер $Pt_{64}$ + две молекулы ориентирующих лигандов + D-пролин» (слева, $E_{ads}$ = 23 ккал/моль) и «кластер $Pt_{64}$ + две молекулы ориентирующих лигандов + L-пролин» (справа, $E_{ads}$ = 13 ккал/моль)*

Существенная разница в энергии адсорбции позволяет заключить, что предложенный принцип селективной адсорбции энантиомеров может быть успешно применен для стереоселективного катализа данных молекул и их аналогов.

Для более реалистичного моделирования реакционной среды было проведено молекулярно-динамическое исследование монослоев, образованных предложенными ОЛ, дополненными алифатическими цепями, обеспечивающими вертикальную ориентацию на поверхности платины, с использованием силовых полей ReaxFF. Результаты моделирования позволяют оценить температурные диапазоны применимости данных катализаторов.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты 20-03-00282, 18-43-520012.

# СД-I-13

# Бензильное С-Н окисление арилалканов пероксикарбоновыми кислотами, катализируемое аминопиридиновыми комплексами палладия (II)

Лубов Д.П.[1], Брылякова А.А.[2], Талзи Е.П.[1], Брыляков К.П.[1]

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

*2 – Новосибирский национальный исследовательский университет, Новосибирск, Россия*

*lubov@catalysis.ru*

Разработка каталитических систем, способных проводить процессы окисления С-Н групп сложных органических соединений с высокой селективностью и производительностью, является актуальной задачей синтетической химии. Значительный интерес вызывают системы на основе комплексов переходных металлов, позволяющих использовать экологически приемлемые окислители с высоким содержанием активного кислорода, такие как пероксид водорода, молекулярный кислород, надуксусная кислота [1]. Методы оксофункционализации бензильных С-Н групп, имеющих сравнительно лабильную связь С-Н, как правило, отличаются от методов, применяемых для окисления неактивированных алифатических и ароматических С-Н групп [2]. Поэтому создание таких методов часто является отдельной важной задачей.

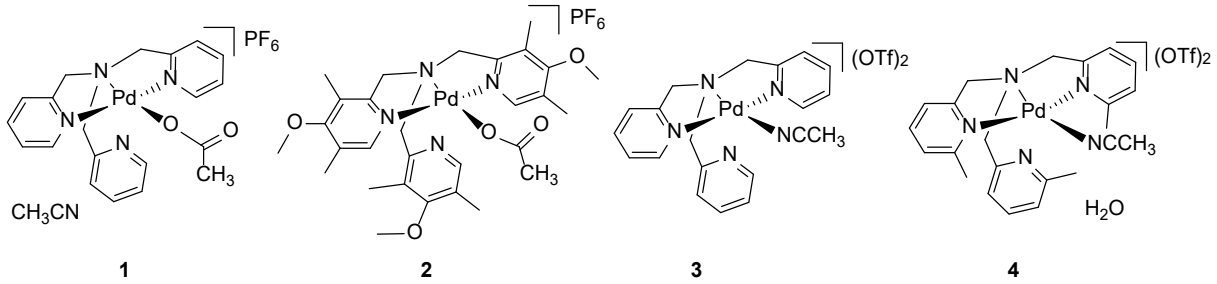
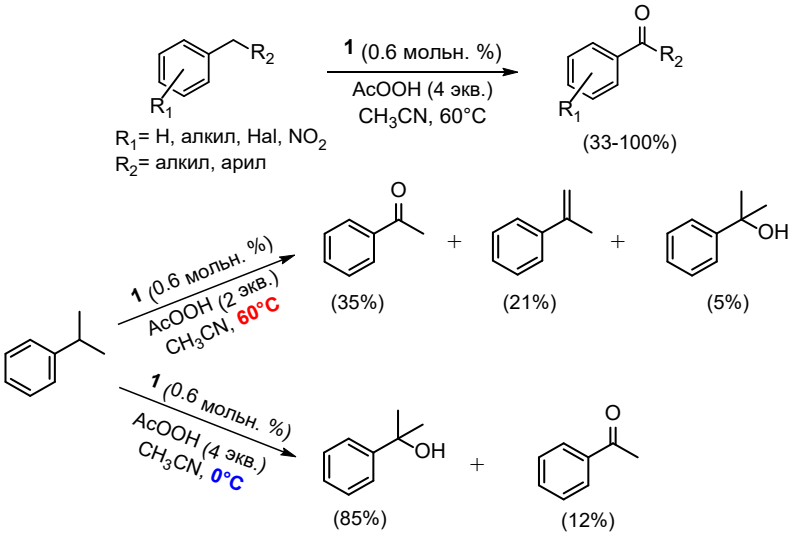



*Рис. 1. Структуры изучаемых аминопиридиновых комплексов палладия (II)*

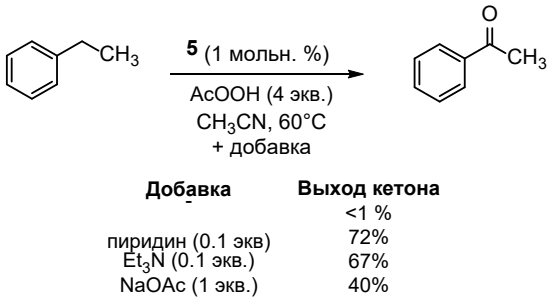
В работе синтезирован ряд комплексов палладия (II) с N4-донорными амино-трис-пиридиновыми лигандами (Рис. 1) [3]. Показано, что полученные комплексы способны катализировать процессы окисления вторичных и третичных бензильных С-Н групп органических соединений пероксикарбоновыми кислотами (AcOOH, mCPBA) с высокой производительностью (> 100 TON). Комплексы **1** и **3** демонстрируют схожую каталитическую активность, в то время как в процессах с участием комплекса **4**, в котором доступ к центральному атому экранирован метильными группами лиганда, наблюдается резкое снижение конверсии субстрата (по сравнению с **1**-**3**). При окислении метиленовой группы замещенных арилалканов надуксусной кислотой в присутствии комплекса **1** в большинстве случаев образуются с высокой селективностью соответствующие алкиларилкетоны с выходами до 100%.

Селективность окисления кумола надуксусной кислотой в присутствии катализаторов **1-4** определяется температурой проведения реакции. При +60 °С основным продуктом является ацетофенон (выход до 35 %), в то время как при низких температурах (0…10 °С) получается кумиловый спирт с выходом до 85%. При низких температурах процесс окисления имеет длительный индукционный период, который может быть устранен предварительным перемешиванием катализатора с окислителем в течение 48 ч при 0°С или в течение 5 мин при 60°С.

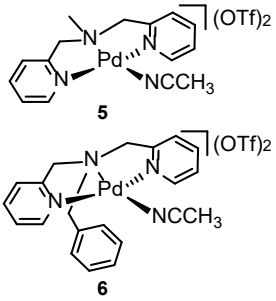
## СД-I-13




Свободный 2-пиридилметильный фрагмент лиганда в комплексах **1-4** оказывает определяющее влияние на их каталитическую активность благодаря своим основным свойствам. Показано, что комплексы палладия(II) **5**, **6** с N3-донорными амино-*бис*-пиридиновыми лигандами демонстрируют низкие значения конверсии этилбензола при окислении надуксусной кислотой. Однако при добавлении в реакционную смесь оснований (пиридин, триэтиламин, ацетат натрия и др.) их каталитическая активность значительно увеличивается.




| Добавка | Выход кетона |
|---|---|
| - | <1 % |
| пиридин (0.1 экв) | 72% |
| $Et_3N$ (0.1 экв.) | 67% |
| NaOAc (1 экв.) | 40% |




С помощью кинетических (изучение кинетики накопления продуктов, измерение кинетического изотопного эффекта, построение корреляционных зависимостей Гаммета, метод меченных атомов) и расчётных (DFT уровня B2PLYP/def2-TZVPP) методов изучены механизм процесса окисления и природа каталитически активных центров. На основании полученных данных было предположено, что в данных системах активными центрами являются оксильные комплексы палладия $[(TPA)Pd^{III}\text{-}O^{\bullet}]^{2+}$, осуществляющие C-H окисление в соответствии с рекомбинационным (oxygen rebound) механизмом.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 17-13-01117.

**Литература:**

[1] Pombeiro A.J., Guedes da Silva M.F. (Eds.) Alkane Functionalization . Wiley. 2019.
[2] Лубов Д.П., Талзи Е.П., Брыляков К.П.// Успехи химии. 2020. Т. 89(6). С. 587-628.
[3] Lubov D.P., Lyakin O.Yu., Samsonenko D.G., Rybalova T.V., Talsi E.P., Bryliakov K.P.// Dalton Trans. 2020. V. 49. P. 11150-11156.

## СД-I-14
## Роль носителя $Al_2O_3$ в межмолекулярном переносе водорода азоторганическими соединениями

Моисеев А.В., Максимов Н.М., Солманов П.С., Томина Н.Н., Тыщенко В.А.
*Самарский государственный технический университет, Самара, Россия*
*moiseeff.alexey1992@yandex.ru*

Принципиальная возможность гидрирования (дегидрирования) ароматических соединений на поверхности оксида алюминия показана в [1], сведения о гидрировании азоторганических ароматических гетероциклов на поверхности оксида алюминия найдены не были, поэтому эти исследования были проведены дополнительно.

В качестве носителя использовали гидроокись алюминия AlOOH, в которую добавляли 30 % триэтиленгликоля для регулирования пористой структуры. Полученный псевдозоль формовали через фильеру, экструдаты прокаливали при 550 °С в течение 2 часов. Далее полученный носитель $Al_2O_3$ сульфидировали в токе смеси $H_2S/H_2$ при 500 °С непосредственно в реакторе. Испытания проводили на проточной установке под давлением водорода 3,0 МПа.

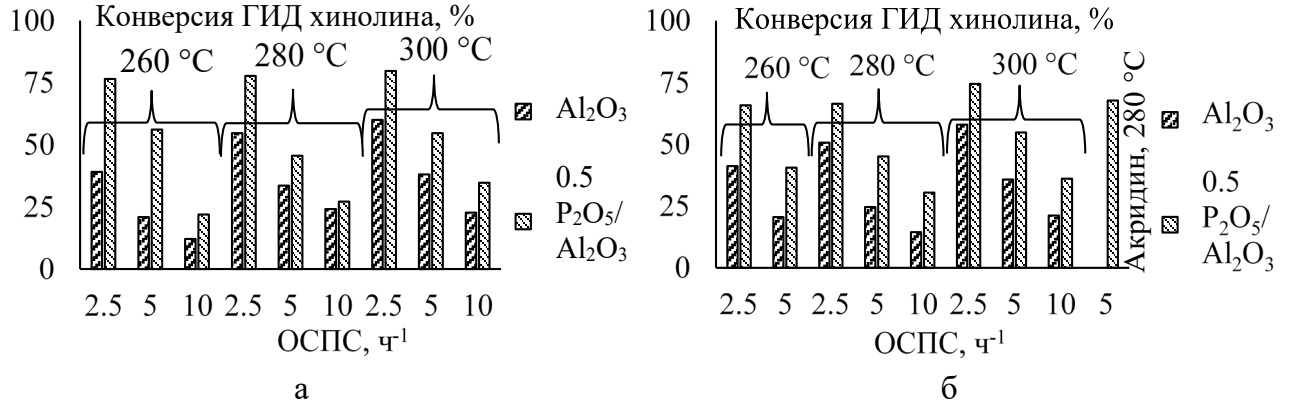



*Рисунок 1 – Гидрирование хинолина и акридина на алюмооксидном носителе и носителе, модифицированном 0,5 % масс. $P_2O_5$: а – МС «ДМДС+хинолин», б – МС «ДБТ+хинолин».*

Для носителя, модифицированного фосфором, конверсия хинолина в присутствии ДМДС выше в среднем на 25-40%. Повышение температуры уменьшает данную разницу. Роль фосфора, по-видимому, состоит в увеличении кислотности носителя, что приводит к росту кислотности SH-групп как носителя, так и сульфидной фазы. Как показано в [2], SH-группы способны участвовать в формировании центров гидрирования, т.е. введение фосфора увеличивает количество центров гидрирования. Повышение температуры уменьшает данную разницу, по-видимому, за счет снижения концентрации SH-групп. Увеличение ОСПС закономерно и пропорционально уменьшает конверсию хинолина.

Наличие в системе ДБТ приводит к незначительному снижению конверсии хинолина на носителе по сравнению с ДМДС, что, по-видимому, обусловлено его более выраженной по сравнению с сероводородом конкуренцией с хинолином за льюисовские кислотные центры на поверхности носителя. Сравнение результатов гидрирования акридина на поверхности носителя с результатами гидрирования хинолина подтверждает данную гипотезу. Акридин, являясь более конденсированным по сравнению с хинолином, более эффективно вытесняет

ДБТ с центров гидрирования, что выражается в его большей конверсии по сравнению с конверсией хинолина в аналогичных условиях.

Анализ информации о протекании реакций гидрирования-дегидрирования хинолина и его гетероаналогов на сульфидных катализаторах выявил противоречивые сведения. Так, согласно [3], при исследованиях гидродеазотирования пиридина показано, что конверсия пиридина возрастает с увеличением температуры и давления в реакционной системе. Превращение пиридина в пиперидин является необратимым процессом, концентрация пиперидина достигала максимума приблизительно при 573 К при каждом давлении реакции, было обнаружено, что наблюдаемый порядок реакции в отношении пиридина был псевдопервым и энергия активации составляет 13,75 ккал/моль. Напротив, в исследовании [4], авторами было показано, что возможно дегидрирование пиперидина с образованием как тетрагидропиридина, так и пиридина. Практически это означает, что и гидрированная форма хинолина как гетероаналог пиридина способна отдавать водород в процессе нахождения на поверхности сульфидного катализатора. Данный факт важен, поскольку предполагает увеличение активности катализатора за счет наличия в системе донора водорода.

С целью прямого доказательства реализации реакции межмолекулярного переноса водорода и возможности использования для этих целей богатых водородом форм гетероциклических соединений проведен эксперимент в отсутствии водорода и в присутствии сульфидного катализатора гидроочистки и раствора ДБТ и тетрагидрохинолина в толуоле. Для полученных гидрогенизатов была проведена идентификация смеси методом ГХ-МС (Рис. 2).

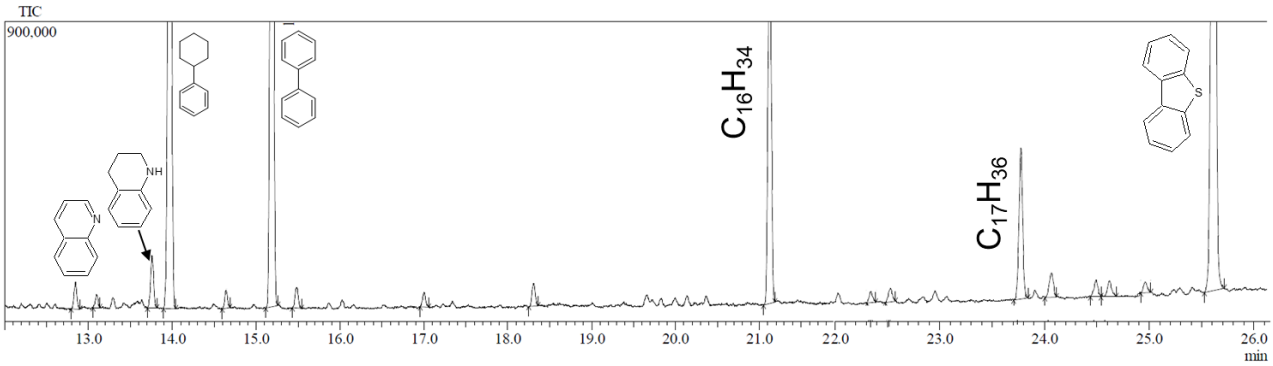



*Рисунок 2 – Состав продуктов реакции системы ДБТ-тетрагидрохинолин на сульфидном катализаторе, t = 260 °C, P = 0,1 МПа, ОСПС = 20 ч$^{-1}$.*

Было показано, что в результате реакции тетрагидрохинолина с активной фазой катализаторов происходит его дегидрирование и перенос водорода к ДБТ, что приводит к образованию набора продуктов гидрирования и гидрогенолиза дибензотиофена. Данное наблюдение является прямым доказательством возможности реакций ММПВ в случае использования в качестве донора водорода тетрагидрохинолина.

**Литература:**

[1] Ройтер В.А. Каталитические свойства веществ. / Киев: Наукова Думка. – 1968. – 1464 с.
[2] W. Han, H. Nie, X. Long, M.-f. Li, Q. Yang, D. Li // Catal. Today. – 2017. – V. 292. – P. 58–66.
[3] K.L. Kim, N.H. Chung, K.S. Choi // Korean J. Chem. Eng. – 1987. – V. 4. – P. 61-65.
[3] D. Ouafi, F. Mauge, J.C. Duchet, J.C. Lavalley // React. Kinet. Catal. Lett. – 1989. – V. 38. – P. 95–101.

# СД-I-15
# Донорно-акцепторные бициклопропаны: синтез и реакции с 4-фенил-1,2,4-триазол-3,5-дионом при катализе трифлатами РЗЭ

Потапов К.В., Денисов Д.А., Новиков Р.А., Томилов Ю.В.
*Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия*
*kospotapov@yandex.ru*

В последние годы донорно-акцепторные циклопропаны (ДАЦ) привлекают к себе все большее внимание химиков-синтетиков. Данный интерес возник благодаря высокому потенциалу синтетической применимости ДАЦ, позволяющим получать широкий круг соединений за минимальное количество стадий. Подобный успех ДАЦ, и в основном 2-арилциклопропан-1,1-дикарбоксилатов (эквиваленты 1,3-цвиттер-ионов), привел к тому, что в настоящее время начали активно изучаться родственные ДАЦ субстраты, способные выступать в качестве различных источников 1,n-цвиттер-ионов. При этом одним из перспективных направлений развития химии ДАЦ остается расширение реакционной системы путем введения в структуру дополнительных циклопропильных фрагментов с сохранением общей концепции активации донорными и акцепторными заместителями.

Ранее нами было установлено, что 2´-фенил-1,1´-бициклопропил-2,2-дикарбоксилат **1a** при катализе кислотами Льюиса подвергается раскрытию обоих циклопропановых колец с селективным образованием изомерных пентадиенилмалонатов, положение двойных связей в которых зависело от условий реакции и природы используемой кислоты Льюиса [1]. В данной работе мы продемонстрировали, что интермедиаты, возникающие при раскрытии циклопропановых фрагментов в **1a–f**, могут привести не только к продуктам их последующей изомеризации, но также могут быть перехвачены различными субстратами, и в первую очередь 4-фенил-1,2,4-триазол-3,5-дионом (PTAD), что приводит к образованию полиазотистых гетероциклов **2a–f** (схема 1).

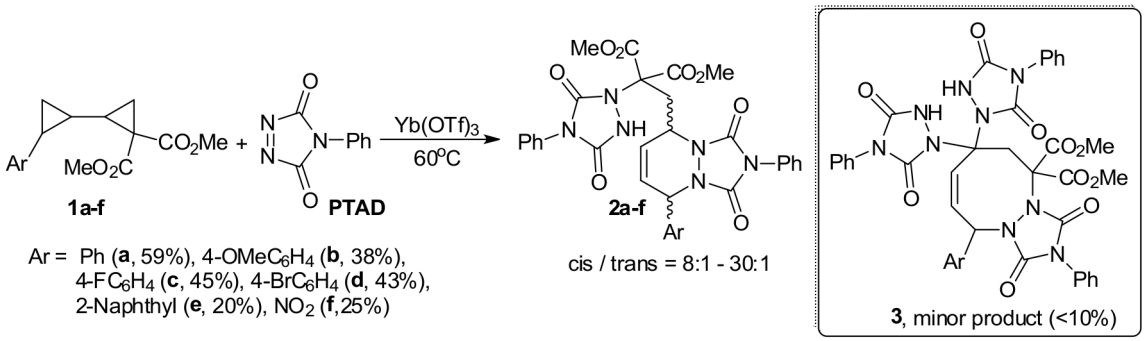



*Схема 1*

В присутствии катализатора, по всей видимости, происходит раскрытие обоих циклопропановых колец с образованием диеноподобной структуры **A**, (схема 2), при этом 1 эквивалент PTAD ведет себя как диенофил и присоединяется по типу формального [4+2]-циклоприсоединения, а второй эквивалент подвергается атаке диметилмалонат-анионом, т.е. выступает в качестве электрофила.

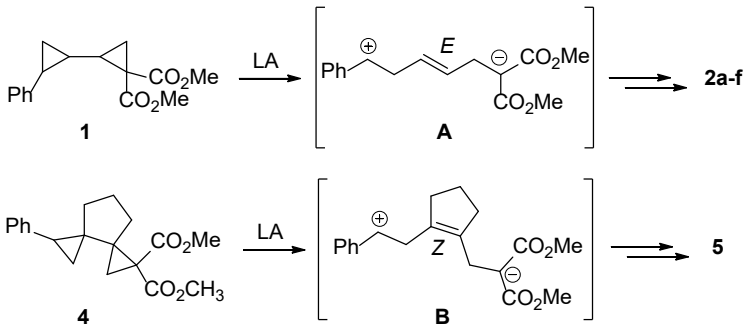



*Схема 2*

Несмотря на то, что бициклопропилы **1a–f** являются синтетическими эквивалентами 1,6-цвиттер-ионов, реакции с PTAD протекают исключительно по пути формального [4+2]-циклоприсоединения. К сожалению, диазоцин **3** – продукт [6+2]-циклоприсоединения, в данных условиях образуется лишь в минорных количествах, что объясняется стереоспецифичным образованием промежуточного 1,6-цвиттер-иона **A** с *E*-конфигурацией двойной связи, препятствующей замыканию восьмичленного цикла.

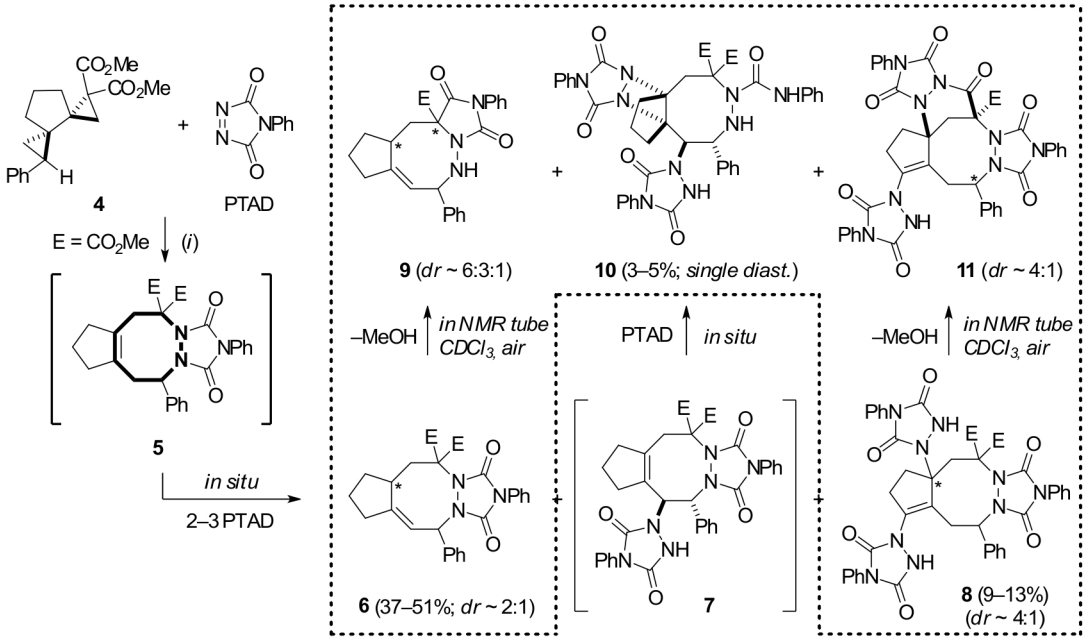



*Схема 3*

С целью зафиксировать *Z*-конфигурацию в промежуточном интермедиате был получен бициклопропил **4**, конфигурационно-закрепленный дополнительным циклопентановым фрагментом. Подобная модификация структуры привела к селективному протеканию реакции по типу формального [6+2]-циклоприсоединения. Однако образующийся замещенный 1,2,3,4,7,8-гексагидро-1,2-диазоцин **5** оказался нестабильным в условиях реакции и немедленно претерпевал дальнейшие превращения с образованием соединений **6–11**, 8-членный цикл в которых остался не затронутым.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, **грант № 19-73-10210**.

**Литература:**

[1] Denisov D. A., Novikov R.A., Potapov K.V., Korolev V.A., Shulishov E.V., Tomilov Y.V. *ChemistrySelect*, **2016**, *1*, 6374

## СД-I-16

# Взаимодействие наночастиц металлов, нанесенных на высоко ориентированный пиролитический графит, с $NO_2$ при комнатной температуре

Смирнов М.Ю., Калинкин А.В., Сорокин А.М., Бухтияров В.И.
*Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*
*smirnov@catalysis.ru*

Активность нанесенных металлических катализаторов зависит от состояния окисления металла. В то же время, сама реакционная среда может влиять на состояние окисления металла и, таким образом, приводить к изменению активности катализатора. В работе выполнено исследование взаимодействия наночастиц золота, серебра, платины и палладия, нанесенных на поверхность высоко ориентированного пиролитического графита (ВОПГ), с $NO_2$. Состояние металла и графита до и после взаимодействия с $NO_2$ устанавливали методом РФЭС с использованием излучения Al$K_\alpha$ ($h\nu$ = 1486.6 эВ) в спектрометре SPECS (Германия). Образцы Pd/ВОПГ получали в камере подготовки спектрометра вакуумным напылением металлов на поверхность ВОПГ, предварительно активированную травлением ионами аргона. По данным метода СТМ, полученным на вакуумном микроскопе GPI-300.02 (Россия) с использованием платиновой иглы в качестве зонда, частицы металла распределяются по поверхности равномерно; их средний размер составляет 3 (Pd), 7.5 (Ag), 3 (Au), 5 нм (Pt). Диоксид азота получали термическим разложением нитрата свинца. Обработку в $NO_2$ производили в камере подготовки РФЭ-спектрометра при комнатной температуре и давлении $5\times10^{-6}$ мбар.

На рис. 1 показаны пары спектров в регионах Pd3*d* (а), Pd-*MNN* (б), Ag-*MNN* (в), Au4*f* (г), Pt4*f* (д), записанные до и после обработки образцов M/ВОПГ (M = Pd, Ag, Au, Pt) в $NO_2$. Взаимодействие с $NO_2$ приводит к окислению серебра, платины и частичному окислению золота до оксидов. Судя по спектрам в регионе C1s (рис. 1е), состояние графита меняется при этом незначительно. Иная картина наблюдается для образца Pd/ВОПГ: палладий сохраняет металлическое состояние (рис. 1а), тогда как графит подвергается интенсивному окислению с разрушением протяженной упорядоченной структуры, которое сопровождается образованием поверхностных кислород содержащих соединений (рис. 1е). Была оценена толщина разрушенного слоя, которая составила ~3-5 нм, что соответствует ~10-15 графеновым слоям. После взаимодействия с $NO_2$ уменьшается интенсивность линии Pd3*d* (рис. 1а) и в еще большей степени интенсивность Оже-линии Pd-*MNN* (рис. 1б), что, по-видимому, связано с внедрением частиц металлического палладия в объем графита.

Сильное отличие Pd от других рассмотренных здесь металлов, по нашему мнению, обусловлено, во-первых, сравнительно легким растворением в его объеме атомов кислорода, образующихся при диссоциации молекул $NO_2$, и, во-вторых, высокой подвижностью растворенных атомов O, позволяющей им достигать участков поверхности ВОПГ, находящихся в контакте с частицей Pd. Полученные результаты указывают на возможность использования

палладиевых катализаторов для низкотемпературного окисления сажи молекулами $NO_2$ в процессах нейтрализации выхлопных газов дизельных двигателей.

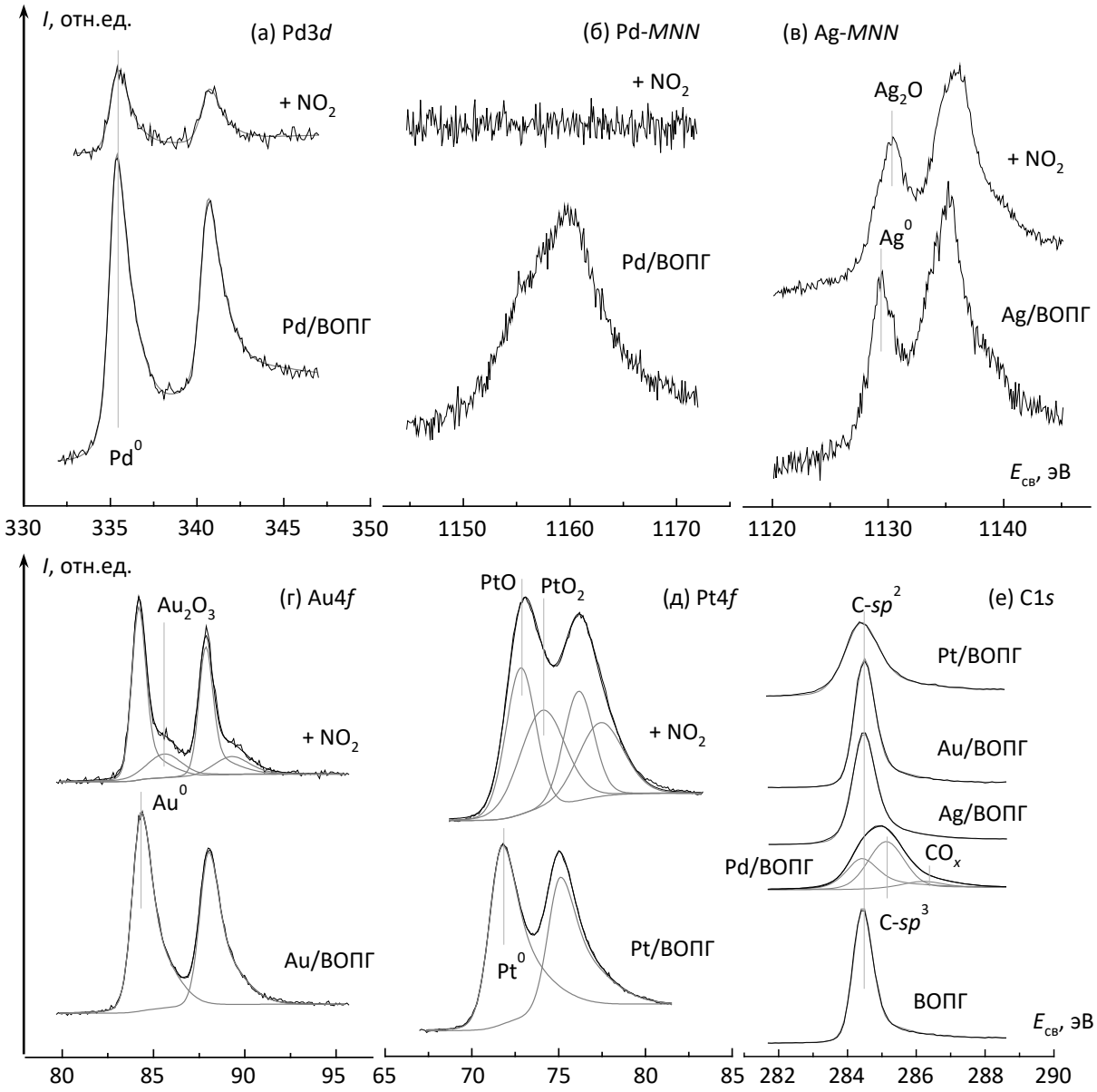



*Рис. 1. Спектры Pd3d (а), Pd-MNN (б), Ag-MVV (в), Au4f (г), Pt4f (г) частиц Pd, Pt, Au и Ag, нанесенных на ВОПГ, до и после взаимодействия с $NO_2$ при комнатной температуре и давлении ~$5\times10^{-6}$ мбар. (е) Спектры C1s ВОПГ и M/ВОПГ (M = Pd, Ag, Au, Pt), записанные после взаимодействия с $NO_2$.*

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390011-4). Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Национальный центр исследования катализаторов».

## СД-I-17

# Приготовление одноцентровых иридиевых катализаторов методом вакуумного напыления комплекса [Ir(COD)(IMes)Cl] на поверхность ВОПГ

Смирнов М.Ю., Калинкин А.В., Ковтунова Л.М., Бухтияров В.И.
*Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*
*smirnov@catalysis.ru*

Иридиевые катализаторы используются при проведении многочисленных реакций с участием молекулярного водорода. В последнее время получило распространение приготовление катализаторов путем испарения на поверхность носителя соединений иридия с последующим восстановлением адсорбированных молекул комплекса до металлического иридия или окислительным разложением в присутствии $O_2$ до $IrO_2$. Металлорганические комплексы иридия сами могут выступать гомогенными катализаторами для различных процессов тонкого органического синтеза. В этой связи представляет интерес разработка методов, позволяющих закреплять на поверхности носителя фрагменты комплекса с сохранением у них части координационной сферы с целью получения т.н. одноцентровых катализаторов. В работе методом РФЭС исследовано нанесение молекул комплекса [$Ir^{I}$(COD)(IMes)Cl] (COD - циклооктадиен-1,5; IMes - 1,3-бис(2,4,6-триметилфенил)имидазол-2-илиден) на поверхность высоко ориентированного пиролитического графита (ВОПГ) методом вакуумного напыления.

Образцы [Ir(COD)(IMes)Cl]/ВОПГ готовили в камере подготовки РФЭ-спектрометра SPECS (Германия). Поверхность ВОПГ была предварительно активирована травлением ионами $Ar^+$. Навеску исходного комплекса помещали в контейнер, изготовленный из танталовой фольги, который в процессе нанесения нагревали электрическим током, пропускаемым через нихромовую проволоку, навитую снаружи контейнера. Температура ВОПГ при нанесении комплекса была близка к комнатной. Количество нанесённого комплекса задавали временем нагрева источника. Спектры РФЭС регистрировали при использовании излучения Al$K_\alpha$ ($h\nu$ = 1486.6 эВ).

Как следует из спектров, записанных для исходного комплекса, закрепленного в виде порошка на держателе образца, и комплекса, нанесенного методом вакуумного напыления на поверхность ВОПГ в течение 60 мин, когда достигается полная экранировка линий ВОПГ, энергии связи линий Ir4$f_{7/2}$, C1$s$, Cl2$p_{3/2}$ и N1$s$ имеют близкие значения, а атомные отношения [C]/[Ir], [Cl]/[Ir] и [N]/[Ir] совпадают со стехиометрическими. Таким образом, можно констатировать, что в наших условиях испарение [Ir(COD)(IMes)Cl] в вакуум происходит без разложения. При достаточно больших временах напыления (~60 мин) комплекс формирует на поверхности ВОПГ многослойную пленку с сохранением присущей ему молекулярной структуры.

Чтобы оценить возможность химического связывания иридиевого комплекса с поверхностью носителя были исследованы системы, приготовленные при небольших временах напыления. На рис. 1 сравниваются спектры, записанные для порошкообразного комплекса (*1*) и для комплекса, нанесенного на ВОПГ в течение 3 (*2*) и 24 мин (*3*). Линии

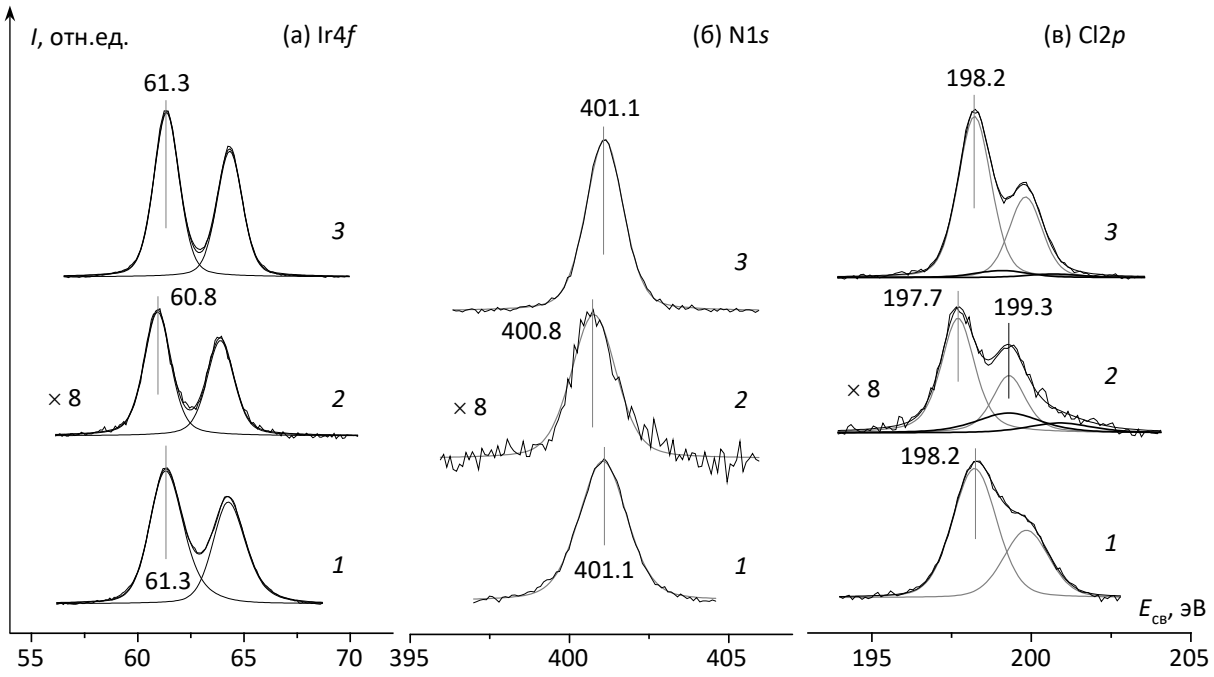



*Рис. 1. Спектры в регионах Ir4f (а), N1s (б) и Cl2p (в), записанные для исходного комплекса [Ir(COD)(IMes)Cl] (1) и комплекса, нанесенного на ВОПГ в течение 3 (2) и 24 мин (3).*

порошкообразного комплекса характеризуются энергиями связи 61.3 (Ir4$f_{7/2}$), 401.1 (N1*s*) и 198.2 эВ (Cl2$p_{3/2}$). Энергии связи у комплекса, нанесенного в течение 3 мин, равны 60.8 эВ, 400.8 и 197.7 эВ, соответственно. С увеличением времени напыления, а, следовательно, и количества нанесенного [Ir(COD)(IMes)Cl], интенсивность линий монотонно растет, а энергии связи достигают значений, характерных для комплекса в порошкообразном состоянии; при этом атомные отношения [N]/[Ir] и [Cl]/[Ir] остаются близкими к стехиометрическим. Видно, что спектры *2* и *3* в регионе Cl2*p* представляют собой суперпозицию двух дублетов. У первого дублета значение $E_{св}$(Cl2$p_{3/2}$) такое же, как у исходного комплекса (~198 эВ). Второй дублет, $E_{св}$(Cl2$p_{3/2}$) которого составляет ~199 эВ, был отнесен нами молекулам комплекса, связанным с поверхностью ВОПГ через $Cl^-$-ион, который становится мостиковым лигандом.

При нагревании системы [Ir(COD)(IMes)Cl]/HOPG в вакууме большинство молекул комплекса покидает поверхность в результате десорбции в газовую фазу, но некоторая их часть, по-видимому, тех, которые непосредственно связаны с поверхностью ВОПГ, подвергается диссоциации, завершающейся при $T \geq 200$°C формированием частиц металлического иридия.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 19-13-00172. Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Национальный центр исследования катализаторов».

# СД-I-18
# Увеличение адгезионных свойств носителя катализатора на основе высокопористых ячеистых материалов

Хазанов Н.А., Солонин М.Д., Писарев Д.А., Григорян Н.С., Аснис Н.А., Ваграмян Т.А.
*РХТУ им. Д.И. Мендлеева, Москва, Россия*
*solonin_m@bk.ru*

В реалиях современного мира, в химической промышленности неизбежно используются каталитические процессы. Их действие основано на снижении энергии активации за счет замены механизма химической реакции на менее энергозатратный. Катализаторы, зачастую, необходимы для органического синтеза, представляющего собой сложные химические реакции. А также для неорганических каталитических реакций, яркий пример которых – дожигание выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания [1].

Несмотря на то, что в современной каталитической химии разработано и используется достаточно много катализаторов различной каталитической активности в той или иной среде, до сих пор остро стоит проблема однотипности структур их основы.

Наиболее распространены два типа структур носителей катализаторов - гранулированные и блочные. К катализаторам предъявляются такие требования как: развитая поверхность, низкое сопротивление газовому потоку, высокая прочность и стойкость к истиранию.

Для успешного протекания процесса дожигания выхлопных газов используют блочные ячеистые катализаторы. Справедливо утверждать, что они оказывают низкое сопротивление газовому потоку, имеют достаточную механическую прочность и обладают хорошими характеристикими массообмена. У используемых блочных катализаторов керамическая основа, а значит, для них характерна высокая хрупкость, низкая теплопроводность и низкая термостабильность [2-3].

Из литературы известно, что у керамических высокопористых ячеистых материалов (ВПЯМ) более высокая удельная площадь поверхности, чем у металлических ВПЯМ. Вместе с тем, металлические ВПЯМ практически не чувствительны к термоударам, за счет высокой теплопроводности материала основы [4].

Для увеличения области возможного применения данных структур предложено создание металлических ВПЯМ с последующим формированием на их поверхности каталитически активного неметаллического слоя с развитой удельной поверхностью, гораздо большей, чем у металлической основы [5]. Такие катализаторы характеризуются большой удельной поверхностью и высокой каталитической активностью и, в отличие от гранулированных и блочных катализаторов, обладают высокой теплопроводностью, механической прочностью, низким аэродинамическим сопротивлением.

Объектом исследования в данной работе был никелевый высокопористый ячеистый материал с нанесенным композитным покрытием из никеля с включениями дисперсной фазы (2-5 мкм) оксида алюминия. Оксиды в поверхностном слое служат для увеличения адгезии γ-$Al_2O_3$ к никелевой поверхности ВПЯМ.

## СД-I-18

Образцы никелевого ВПЯМ получали путем осаждения никелевого покрытия на полимерную матрицу из пенополиуретана (ППУ). Для придания ППУ электропроводности перед электрохимическим нанесением на него никеля, на поверхность ППУ наносился токопроводящий состав на основе смеси порошка никеля и графита со связующим из спирторастворимого клея.

Исследовано влияние природы и количества дисперсной фазы в электролите на характеристики гальванического покрытия на никелевом ВПЯМ. В качестве дисперсной фазы использовали порошкообразный оксид алюминия.

Установлено оптимальное содержание дисперсной фазы $Al_2O_3$ в электролите, составляющее 25 г/л, при котором в никелевое покрытие включается около 20% дисперсной фазы от массы покрытия. Данная концентрации дисперсной фазы в электролите обеспечивает включение в покрытие максимально большого количества керамических частиц, не приводящего к их осыпаемости из покрытия.

Установлено, что осыпаемость последующего слоя $\gamma$-$Al_2O_3$, нанесенного на композиционное покрытие меньше, чем при нанесении на чистую никелевую поверхность.

Установлено, что нанесение на поверхность никелевого ВПЯМ никелевого покрытия, содержащего дисперсную фазу $Al_2O_3$, увеличивает срок службы катализатора в процессе окисления монооксида углерода, благодаря большей устойчивости к термоциклированию полученного таким образом катализатора.

**Литература:**

[1] Catalytic Combustion for Gas Turbine Applications / Johansson E.N., Papadias D., Thevenin P.O., Ersson A.G., Gabrielsson R., Menon P.G., Bjornbom P.H., Jaras S.G. // Catalysis - A Specialist Periodical Report Royal Society of Chemistry. - 1999. - V. 14. - P. 183-235.

[2] Разработка блочного катализатора сотовой структуры и реактора очистки выхлопных газов от оксидов азота / В.А. Вешкин, Е.Р. Грабовецкая, В.А. Лобойко, А.В. Кобзев. // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. - 2015. - № 5. - С. 223-227.

[3] Гидродинамика сотовых катализаторов отработанных газов / В.Г. Булаев. // Экология и промышленность России. - 2003. – №2– с. 17-19.

[4] Каталитический элемент: пат. RU 2417840 Рос. Федерация № 2009139305/04, заяв. 26.10.2009 опуб. 10.05.2011.

[5] Активность промышленных катализаторов на основе оксида алюминия в дегидратации этанола в ацетилен. / В.А. Чумаченко, Е.В. Овчинникова // Катализ в химической и нефтехимической промышленности. – 2015 – с. 31-32.

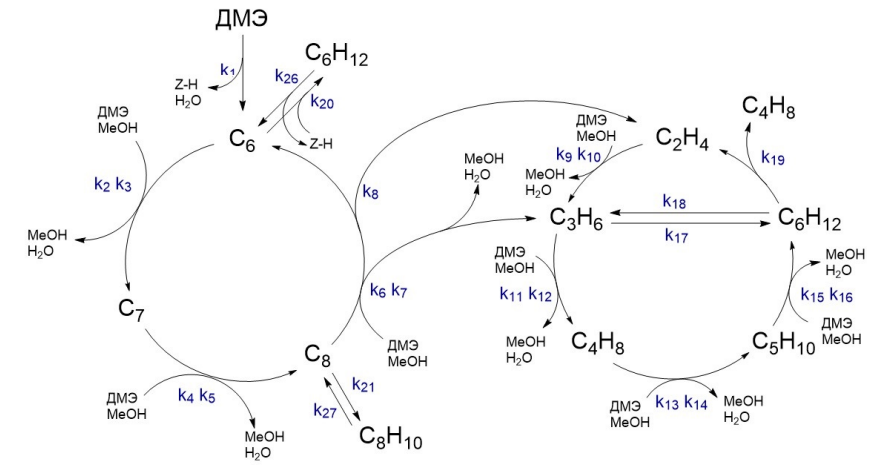
# СД-I-19
# Моделирование кинетики реакции получения олефинов из ДМЭ на катализаторе Mg-ZSM-5/$Al_2O_3$

Старожицкая А.В.[1], Магомедова М.В.[1], Кравцов М.С.[2]
*1 – Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Москва, Россия*
*2 - Институт математики, механики и компьютерных наук им. И.И. Воровича ЮФУ, Ростов-на-Дону, Россия*
*av-star@ips.ac.ru*

Одним из альтернативных способов получения пропилена из природного газа является его синтез из метанола и/или ДМЭ на цеолитный катализаторах типа ZSM-5. С использованием катализаторов на основе высокомодульных цеолитов HZSM-5 ($SiO_2/Al_2O_3$=140-200) в мире реализовано два промышленных процесса – MTP (methanol-to-propylene) фирмы Lurgi (Германия) и DTP (dominant to propylene) фирмы JCG (Япония). Несмотря на обширные исследования в области кинетики, механизма реакции и коммерческую реализацию процесса, в литературе до настоящего времени отсутствует простая и доступная кинетическая модель, которая позволяла описывать экспериментальные результаты в пределах относительной ошибки описания концентраций веществ менее 20%. Трудности в разработке кинетической модели связаны с разветвленностью протекания химических реакций и широким спектром образующихся продуктов и интермедиатов. Предлагаемые lumping подходы достаточно формализованы, не рассматривают механистические аспекты реакции и отходят от термодинамического определения констант равновесия. Микрокинетические модели, учитывающие адсорбционные эффекты, наоборот, являются весьма индивидуальными для каждого выбранного катализатора. Изменение физико-химических свойств катализатора приводит к изменению всех адсорбционных равновесий. Таким образом, задача разработки модели, которая с одной стороны учитывает представления о механизме синтеза олефинов из ДМЭ, а с другой – максимально проста и применима для ряда катализаторов является актуальной.

В рамках исследования предложена кинетическая модель, которая основана на реакционной сети, отражающей современные представления о механизме реакции и включает в себя олефиновый и ароматический циклы, реакции метилирования ДМЭ и метанолом ($k_2$-$k_{19}$), образование алканов и ароматики посредством переноса водорода ($k_{22}$-$k_{26}$), реакции димеризации и крекинга($k_{17}$-$k_{19}$) (Рис.1). Модель разработана для стационарного режима работы катализатора, и предполагает, что углеводородный бассейн внутри пор уже сформирован.

Моделирование реакции и расчет кинетических параметров проведен для гидротермально-обработанного катализатора 1% Mg-HZSM-5/$Al_2O_3$, который был изучен на лабораторной установке проточного типа в изотермическом режиме при температурах T = 320, 340, 360°C. Для определения численных значений кинетических параметров использовались генетический алгоритм и алгоритм Левенберга-Марквардта, реализованные на языке Python.




$$C_2H_4 + 2\,Z\text{-}H \xrightarrow{k_{22}} C_2H_6 \qquad C_4H_8 + 2\,Z\text{-}H \xrightarrow{k_{24}} C_4H_{10}$$

$$C_3H_6 + 2\,Z\text{-}H \xrightarrow{k_{23}} C_3H_8 \qquad C_5H_{10} + 2\,Z\text{-}H \xrightarrow{k_{25}} C_5H_{12}$$

$$ДМЭ + H_2O \underset{k_{29}}{\overset{k_{28}}{\rightleftharpoons}} 2\,MeOH$$

*Рис. 1. Реакционная сеть.*

Кинетические кривые, полученные для основных продуктов реакции (ДМЭ, метанол, пропилен, бутены) представлены на Рис.2. Средняя ошибка описания по основным веществам составляет 10-12 %.

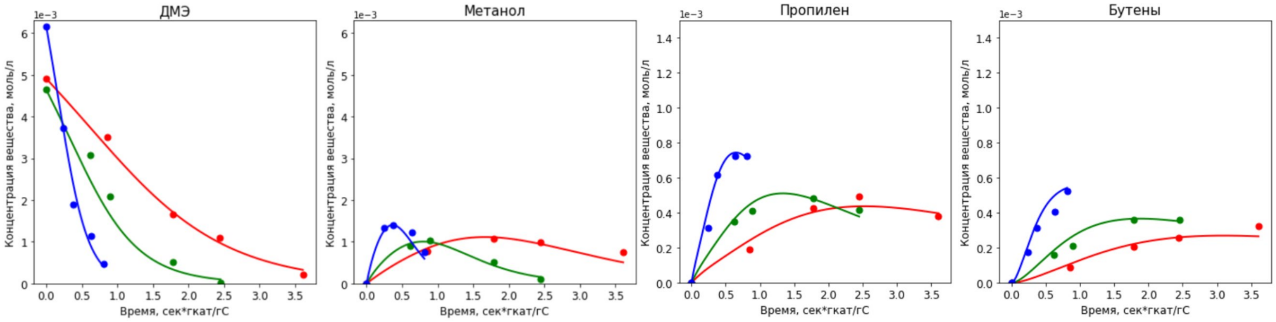



*Рис.2. Концентрации ДМЭ, Метанола, Пропилена, Бутенов. Эксперимент – точки, расчет – линии. Температура: красный – 320°C, зеленый – 340°C, синий – 360°C*

Найденные численные значения кинетических параметров согласуются с механистическими представлениями о протекании реакции. Например, модель отражает, что олефины метилируются преимущественно диметиловым эфиром, в то время как ароматические соединения – метанолом. В рамках модели скорость метилирования олефинов возрастает в ряду этилен-пропилен-бутены-пентены, что также согласуется с литературными данными.

Предложенная модель и подход к расчету параметров были успешно использованы для описания экспериментальных результатов на аналогичных каталитических системах – HZSM-5/$Al_2O_3$, Zr-HZSM-5/$Al_2O_3$.

**Благодарности:** Работа выполнена в рамках гранта РНФ № 17-73-30046.

# СД-I-20
# Кинетические исследования реакций гидродесульфуризации смесевого сырья установки каталитического крекинга

Моисеев А.В., Максимов Н.М., Солманов П.С., Томина Н.Н., Тыщенко В.А.
*Самарский государственный технический университет, Самара, Россия*
*maximovnm@mail.ru*

Российская Федерация не является исключением в отношении тенденций увеличения объемов потребления продукции каталитического крекинга. В этой связи становится крайне актуальным расширение сырьевой базы, связанное как с утяжелением вакуумного газойля, так и с поиском альтернативных видов сырья для процесса каталитического крекинга [1], которыми могут являться процессы коксования и деасфальтизации. Таким образом, наиболее предпочтительным процессом переработки тяжелых нефтяных фракций является процесс каталитического крекинга с предварительной гидроочисткой смесевого сырья, компонентами которого являются вакуумный газойль, тяжелый газойль коксования и деасфальтизат.

Была приготовлена серия NiMoW катализаторов с различным мольным отношением Mo/W на носителе на основе переосажденной гидроокиси алюминия с добавлением 30 % масс. ТЭГ на гидротермальной стадии синтеза. Синтез оксидных катализаторов гидроочистки проводили методом однократной пропитки носителя по влагоемкости водным раствором соединений-предшественников активных компонентов: Mo, W и Ni с последующей сушкой при температурах 60, 80, 110 °C по 2 ч. Содержание активных компонентов проводилось после предварительного прокаливания катализаторов при 550 °C на рентгенофлуоресцентном анализаторе Shimadzu EDX-800HS. В качестве образца сравнения использовался импортный катализатор, использующийся на установке ГО ВГ. Катализаторы перед испытанием газофазно сульфидировали смесью $H_2S/H_2$ (70/30 % об.) при 500 °C в течение 2 ч.

Таблица 1 – Содержание активных компонентов в синтезированных катализаторах.

| Катализатор | Содержание, % масс. | | | Катализатор | Содержание, % масс. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | NiO | $MoO_3$ | $WO_3$ | | NiO | $MoO_3$ | $WO_3$ |
| $Ni_6PW_{12}$ | 2.6 | - | 20.0 | $Ni_6PMo_8W_4$ | 2.6 | 8.3 | 6.7 |
| $Ni_6PMo_2W_{10}$ | 2.7 | 2.1 | 16.7 | $Ni_6PMo_{10}W_2$ | 2.8 | 10.3 | 3.3 |
| $Ni_6PMo_4W_8$ | 2.8 | 4.1 | 13.3 | $Ni_6PMo_{12}$ | 2.6 | 12.4 | - |
| $Ni_6PMo_6W_6$ | 2.7 | 6.2 | 9.9 | Промышленный | 3.8 | 19.0 | - |

В качестве реального нефтяного сырья для испытаний была использована смесь вакуумного газойля, тяжелого газойля коксования и деасфальтизата (АО «НК НПЗ») в соотношениях 85/10/5 % масс. соответственно. Полученную смесь после проведения процесса гидроочистки можно использовать в качестве сырья установки каталитического крекинга.

Таблица 2 – Характеристика тяжелого нефтяного сырья

| Сырье | Содержание S, % масс. | Содержание МАУ, % масс. | Содержание БАУ, % масс. | Содержание ПАУ, % масс. |
|---|---|---|---|---|
| ВГ | 2.097 | 20.1 | 12.0 | 10.6 |
| ТГК | 2.405 | 17.3 | 9.1 | 2.0 |
| ДА | 1.596 | 27.7 | 11.8 | 49.8 |
| Смесевое | 2.120 | 20.2 | 11.7 | 11.7 |

## СД-I-20

Определение каталитической активности проводили на проточной лабораторной установке при загрузке 15 см$^3$ катализатора в виде фракции 0,5-0,25 мм, послойно с фракцией SiC для исключения локальных перегревов в реакторе. Температура проведения процесса – 360, 390, 420 °С, давление – 5,0 МПа, ОСПС – 0,5; 1,0; 2,0; 4,0 ч$^{-1}$, $К_{ВСГ}$ – 1000 нл/л сырья.

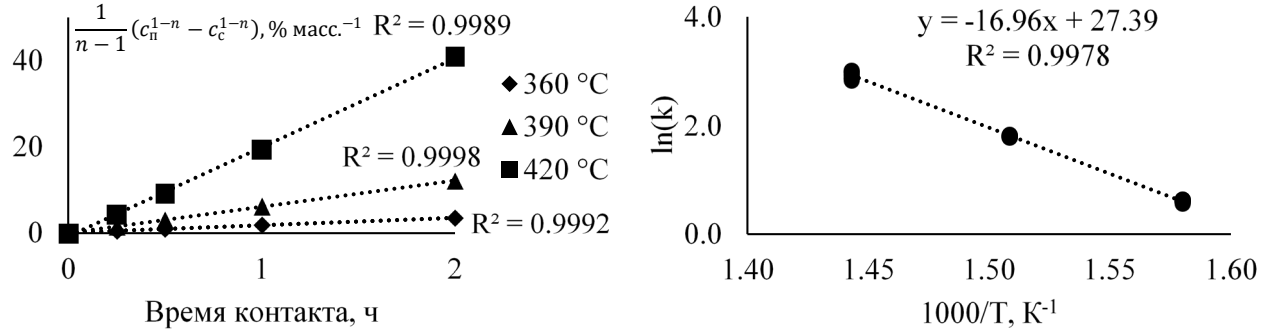
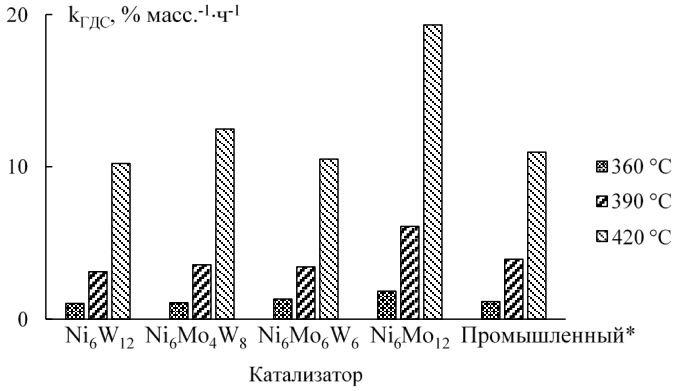



*Рисунок 1 – Линеаризация кинетических данных реакций ГДС в степенной модели 2,0-порядка, полученных в процессе гидроочистки для $Ni_6PMo_{12}$ катализатора.*

Линеаризация, выполненная в координатах «$\frac{1}{n-1}(c_п^{1-n} - c_c^{1-n})$–время контакта» для всех температур и времен контакта в проведенном исследовании демонстрирует высокую адекватность модели псевдовторого порядка с квадратом критерия Пирсона 0,9906-0,9998. Для исследованных систем также были рассчитаны константы скорости реакций ГДС (рис. 2).




* – приведенные константы скорости реакции ГДС.

*Рисунок 2 – Константы скорости реакции ГДС в процессе гидроочистки смесевого сырья.*

Поскольку все синтезированные образцы содержали одинаковое общее количество (моль) металлов, а образец сравнения содержал большее количество металлов, то для корректного сравнения активностей синтезированных образцов и образца сравнения были рассчитаны приведенные константы скорости реакции гидродесульфуризации для образца сравнения.

Наиболее высокой ГДС активностью обладал $Ni_6PMo_{12}$ образец, по своей активности он превосходит промышленный образец при всех температурах испытания. Полученные результаты согласуются с данными, полученными для систем «ДБТ-нафталин-толуол» и «ДБТ-хинолин-нафталин-толуол», но отличаются от порядка активностей, полученного для систем «ДБТ-хинолин-толуол» и «ДБТ-толуол». Для образцов, имеющих большее количество (или более сильных) льюисовских кислотных центров, что следует для всех образцов, содержащих W, более вероятна прочная адсорбция тяжелых конденсированных компонентов сырья (смолы, частично асфальтены, асфальтогеновые кислоты и т.д.). Данные соединения допируют электронную плотность к активной фазе катализатора и подавляют ее гидродесульфуризующую активность [2].

**Литература:**

[1] Д.С. Ершов, А.Р. Хафизов, И.А. Мустафин // Фундаментальные исследования. – 2017 – № 12 – С. 282–286.
[2]I. Garcia-Cruz, D. Valencia, T. Klimova, R. Oliedo-Roa // J. Mol. Catal. A: Chem. – 2008 – V. 281 – P. 79–84.

# СД-I-21
# Аддитивная полимеризация N-замещенных 5,6-норборнендикарбоксиимидов

Назаров И.В.[1], Бермешева Е.В.[1], Хрычикова А.П.[1,2], Катаранова К.Д.[1,2], Бермешев М.В.[1]
*1 – ИНХС РАН, Москва, Россия*
*2 – РХТУ Д. И. Менделеева, Москва, Россия*
*Janebp@ips.ac.ru*

В настоящее время выделение оптически-чистых форм рацемических соединений является важным и актуальным вопросом [1]. Многие вопросы, связанные с выделением оптически-активных молекул могут быть решены с помощью мембран. Для получения мембранных материалов и изучения взаимосвязи «структура-свойства» ранее были предложены N-замещенные 5,6-норборнендикарбоксиимиды. Данные мономеры являются производными норборнена и позволяют синтезировать полимерные материалы по двум различным механизмам: метатезисному и аддитивному.

Однако, если по метатезисной схеме замещенные норборнены полимеризуются достаточно легко, то аддитивная полимеризация (схема. 1) более труднореализуемое направление превращений рассматриваемых мономеров, т.к. для данного процесса на настоящий момент не разработаны толерантные, стабильные, однокомпонентные и высокоактивные каталитические системы, например, какими являются катализаторы Граббса и Шрока для метатезиса. Каталитические системы для аддитивной полимеризации более чувствительны к наличию функциональных групп в мономере, что, как правило, приводит к более низким молекулярным массам и выходам образующихся полимеров. Однако, аддитивные полимеры, обладают большей термо- и хемостабильностью, и, соответственно, представляют больший интерес для дальнейших исследований, чем метатезисные полимеры.

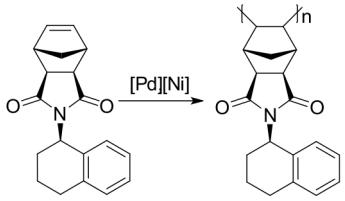



*Схема 1. Аддитивная полимеризация N-замещенных 5,6-норборнендикарбоксиимидов.*

Мономеры данного типа хотя и вовлекались в аддитивную полимеризацию ранее на нескольких Pd-содержащих каталитических системах [2], однако не удавалось получать полимеры, обладающие пленкообразующими свойствами. Детальные исследования каталитической активности серии Pd- и Ni-содержащих катализаторов позволили впервые реализовать аддитивную полимеризацию N-замещенных 5,6-норборнендикарбоксиимидов, с образованием высокомолекулярных полимеров, обладающих пленкообразующими свойствами ($M_w \leq 2 \cdot 10^6$).

**Благодарности:** Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 20-13-00428.

**Литература:**

[1] Shen J., Okamoto Y. // Chem. Rev. 2016. V. 116, № 3. P. 1094–1138.
[2] Bermeshev M, Chapala P.// *Progr. Pol. Sci.* 2018. V.84. P.1–46.

# СД-I-22
# Исследование процессов осаждения тяжелых компонентов нефти в динамических условиях потока методом инфракрасной спектроскопии с матричным детектированием (химическая визуализация)

Шалыгин А.С.[1], Казарян С.Г.[1,2], Мартьянов О.Н.[1]
*1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*
*2 – Department of Chemical Engineering, Imperial College London, South Kensington Campus, London, United Kingdom*
*shas@catalysis.ru*

ИК-Фурье спектроскопическая визуализация или химическая визуализация — это метод ИК спектроскопии, который позволяет получать информацию об образце с пространственным разрешением. В основе данного метода лежит использование так называемого матричного детектора (Focal Plane Array Detector), состоящего из матрицы отдельных детекторов «пикселей», что позволяет регистрировать тысячи спектров за одно измерение. В итоге результатом измерения является не один усредненный ИК спектр, а «химическая фотография», позволяющая анализировать особенности пространственного распределения в образце определенных молекулярных фрагментов [1].

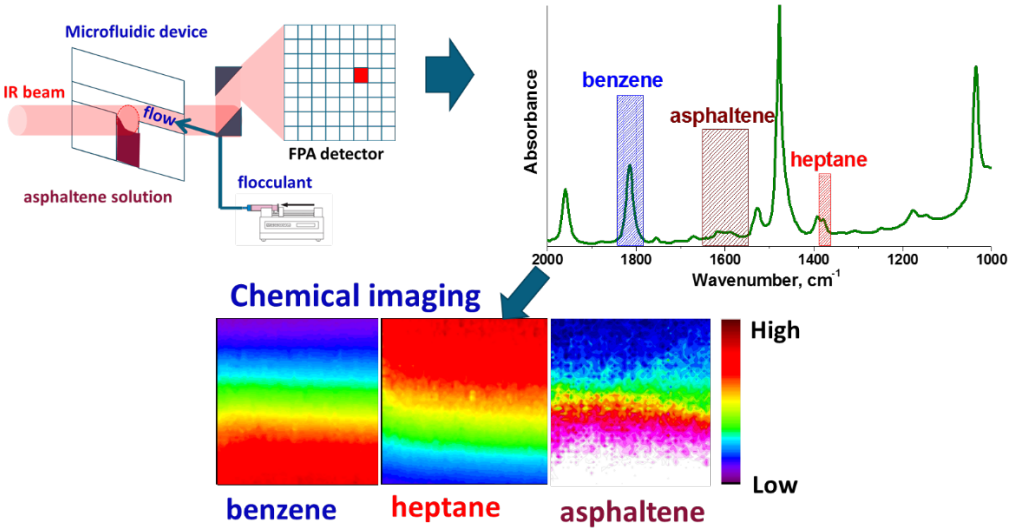



*Рис. 1. Принцип работы метода химической визуализации на примере исследования осаждения асфальтенов потоком н-гептана в режиме in situ [2].*

Отдельным направлением химической визуализации является развитие методов ИК спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Визуализация в режиме НПВО может быть реализована в макро- (Macro-ATR FT-IR Imaging) варианте с использованием приставок НПВО к обычному ИК-Фурье спектрометру или микро- (Micro-ATR FT-IR Imaging) с использованием НПВО объективов для ИК микроскопа.

Одним из основных компонентов тяжелых нефти являются нефтяные асфальтены. Нефтяные асфальтены состоят из тяжелых молекул, характеризующихся различными размерами и формами, а также структурой алкилированных полициклических ароматических соединений, содержащих гетероатомы, включая серу, кислород, азот и некоторые металлы, такие как ванадий и никель. Асфальтены являются наиболее тяжелыми недистиллируемыми

фракциями сырой нефти, классифицированными исключительно по их растворимости, что приводит к сильной зависимости характеристик асфальтенов от происхождения сырой нефти. Поэтому химическая характеристика асфальтенов и понимание их межфазного поведения, включая тенденции к агрегации и осаждению, представляют большой интерес. Очевидно, что одним из принципиальных условий создания эффективных технологий добычи и переработки, тяжелых нефтей является понимание ключевых факторов, которые определяют агрегативную устойчивость и стабильность нефтяных дисперсных систем, поведение и химические превращения их основных компонентов в различных внешних условиях, не только повышенные температуры и давления, а также динамических условий (поток, концентрационные градиенты).

С использованием ИК микроскопа и макрокамеры спектроскопической визуализации (IMAC) с матричным детектированием исследованы асфальтенсодержащие осадки, формирующиеся на поверхности $CaF_2$ окна в потоке н-гептана в микрожидкостном устройстве. Это первый пример инфракрасной визуализации осадков из сырой нефти ex situ сформированных в динамических условиях потока флокулянта. Показано, что быстрый процесс агрегации асфальтенов в потоке н-гептана приводит к формированию асфальтенсодержащего осадка, который насыщен определенными функциональными группами, содержащими гетероатомы (OH(NH), C=O, C-O, S=O) рис. 2.

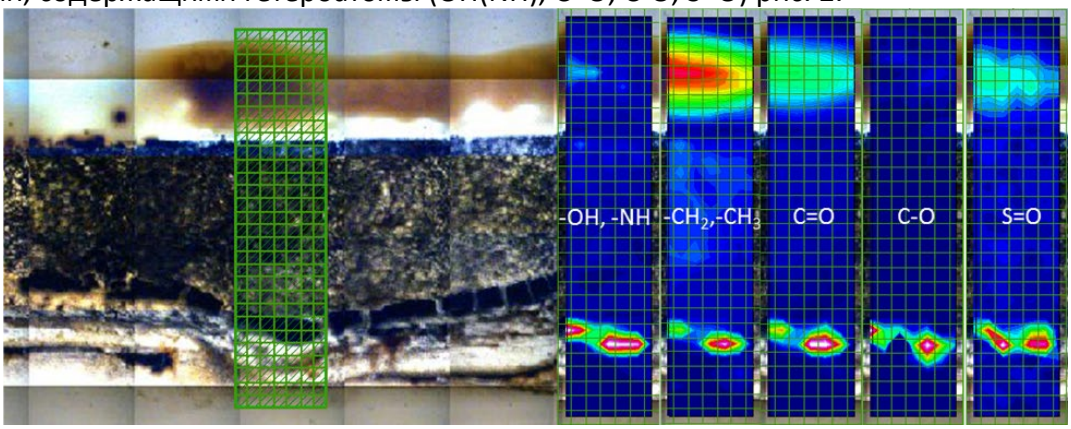



*Рис. 2. Фотография осадка, сформированного из нефти потоком н-гептана на поверхности окна $CaF_2$ с размеченной областью картирования. Спектроскопические изображения, полученные путем картирования интегральной интенсивности полос ИК спектров осадка в диапазонах 3600-3100, 3000-2800, 1800-1650, 1200-1100 и 1100-980 $см^{-1}$, что соответствует валентным колебаниям связей O-H(N-H), C-H, C=O, C-O и S=O.*

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 20-79-00183.

**Литература:**

[1] S.G. Kazarian, K.L.A. Chan // Macromolecules. 36 (2003) 9866–9872.
[2] Shalygin A.S., Kozhevnikov I.V., Kazarian S.G., Martyanov O.N. // J. Petroleum Science and Engineering. 2019. V.181. 106205.

## СД-I-23

# Варьирование структуры Cu-центров Cu-ZSM-5 катализатора как способ регулирования активности в пероксидном окислении метана

Яшник С.А.[1], Болтенков В.В.[1], Таран О.П.[1,2], Пармон В.Н.[1]
*1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*
*2 – Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия*
*yashnik@catalysis.ru*

Cu(Fe)-содержащие цеолиты являются объектами современных фундаментальных и прикладный исследований, связанных с биомиметической функционализацией легких углеводородов. Доказано, что природные метанмонооксигеназы содержат каталитически активные центры на основе би/триядерных оксокомплексов катиона Cu(II) и Fe(III) [1]. В тоже время изучение функционализации метана проводят на медь-замещенных цеолитах ZSM-5, MOR, SSZ-13 и др. [2-4], в которых катионы Cu(II) стабилизированы в виде изолированных ионов. Среди возможных состояний Cu(II), изолированные ионы Cu(II) являются наиболее устойчивыми к восстановлению, тогда как Cu-структуры с внекаркасным кислородом: биядерные комплексы $[CuOCu]^{2+}$ и $[CuO_2Cu]^{2+}$, плоско-квадратные CuO-подобные кластеры – легко восстанавливаются до Cu(I) и реокисляются до Cu(II) [5]. Внекаркасный кислород, содержащийся в Cu-структурах при синтезе или формирующийся при активации в $O_2$ и $N_2O$, является реакционноспособным в реакциях восстановления оксидов азота [5] и окисления аммиака [6]. Поскольку структура Cu-центра определяет окислительно-восстановительные и каталитические свойства Cu-цеолита в целом, то можно полагать, что именно Cu-структуры с внекаркасным кислородом представляют интерес для окисления метана в оксигенаты.

Роль Cu-структур с внекаркасным кислородом в каталитическом поведении Cu-цеолитов достаточно детально изучена в окислении метана молекулярным кислородом [7]. В пероксидном окислении метана катионам Cu(II) отводится только роль ловушки образующихся радикалов, благодаря чему, как полагают [2], окисление метана протекает преимущественно до метанола. Способность биядерных центров к образованию пероксидных комплексов не учитывается.

Разрабатываемые нами подходы к регулированию каталитических свойств Cu-замещенных цеолитов основаны на химических способах стабилизации заданной структуры Cu-центра в ходе синтеза Cu-цеолита, его активации или в условиях реакции. Постсинтетическим модифицированием цеолита H-ZSM-5 в работе были синтезированы катализаторы, различающиеся структурой Cu-центра: 1) изолированные ионы Cu(II), 2) биядерные оксо/гидроксо комплексы ионов Cu(II) в каналах цеолита, 3) полиядерные оксо/гидроксо кластеры ионов Cu(II) в каналах цеолита, 4) $CuO/Cu(OH)_2$ наночастицы на поверхности кристаллитов цеолита. Изучена их активность в разложении пероксида водорода и пероксидном окислении метана при варьировании pH реакционной среды.

Экспериментальные результаты по окислению метана пероксидом водорода при pH 4 – 10 позволяют нам предположить, что в кислых средах реакция протекает по радикальному механизму с участием изолированных ионов Cu(II) и образованием из метана метанола,

окисляемого далее до HCOOH/$CO_2$. В щелочной среде, метан окисляется до метиленгликоля и/или формальдегида с участием пероксокомплексов меди: терминальных Cu-OOH (ППЗ L-M 36000 $см^{-1}$) из изолированных ионов $Cu^{2+}$; и биядерных Cu-OOH-Cu (ППЗ L-M 20700 $см^{-1}$) и Cu-OO-Cu (ППЗ L-M 26700 $см^{-1}$) из Cu-структур с внекаркасным кислородом и $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$. В сравнении с кислой средой, скорость разложения $H_2O_2$ в щелочной среде уменьшается в 3-4 раза, а энергия активации увеличивается, с 60-62 до 71-75 кДж/моль, вследствие образования пероксокомлексов Cu(II). Метилгидропероксид является интермедиатом реакции как в кислой, так и в щелочной средах.

Таким образом, активность и селективность пероксидного окисления метана на Cu-ZSM-5 катализаторах контролируются как структурой Cu-центров, так и pH реакционной среды.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 17-73-30032).

**Литература:**

[1] Chan S. I., Yu S. S. F. // Acc. Chem. Res. 41 (2008) 969.
[2] Hammond C., Jenkins R.L., Dimitratos N.,et.al.// Chem. – A Eur. J. 18 (2012) 15735.
[3] Kulkarni A.R., Zhao Z., Siahrostami S., Norskov J.K., Studt F. // Catal. Sci. Technol. 8 (2018) 114.
[4] Sushkevich V.L., Palagin D., Ranocchiari M., Bokhoven J.A.// Chem. Commun. 51 (2015) 4447.
[5] Yashnik S., Ismagilov Z. // Appl. Catal. B. 170-171 (2015) 241
[6] Yashnik S., Ismagilov Z. // Appl. Catal. B. (2021) 118054.
[7] Gabrienko A.A., Kolganov A.A., Arzumanov S.S., Yashnik S.A., Krivebtsov V.V., Freude D., Stepanov A.G. // J. Phes. Chem. C125 (2021) 2182.

## СД-II-1
# Формирование промежуточных фаз при кристаллизации силикоалюмофосфата SAPO-11 - новый путь в управление его морфологией и вторичной пористой структурой

Аглиуллин М.Р.[1], Хайруллина З.Р.[2], Забиров А.Р.[1], Мещерякова Е.С.[1], Кутепов Б.И.[1]
*1 – Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа, Россия*
*2 – Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия*
*maratradikovich@mail.ru*

Силикоалюмофосфатное молекулярное сито SAPO-11 благодаря наличию одномерной канальной пористой структуры с размером пор 4.5*6.5Å и кислотных центов “умеренной” силы является одной из наиболее перспективных каталитических систем для гидроизомеризации высших н-парафинов $C_{7+}$ [1,2]. Следует отметить, что понимание механизма его кристаллизации все еще остается мало изученной областью. При этом следует отметить, что понимание механизма позволит разработать способы синтеза SAPO-11 с заданными кислотными свойствами и характеристиками вторичной пористой структуры.

В работе изучена кристаллизация SAPO-11 из реакционного геля состава $1.0Al_2O_3$*$1.0P_2O_5$*(0-0.3)$SiO_2$*1.0-2.0(ди-н-пропиламин). В качестве источника алюминия использовали его гидратированные оксиды (бемит, псевдобемит) и изопропоксидAl.

Полученные материалы охарактеризованы с помощью рентгенофазового анализа, КР спектроскопии, ВМУ ЯМР $^{27}Al$-$^{31}P$, сканирующей электронной микроскопии и низкотемпературной адсорбции-десорбции азота.

Впервые показано, что изменяя реакционный состав и условия старения геля можно управлять формированием промежуточных фаз при кристаллизации SAPO-11. Установлена связь между формирующимися промежуточными фазами и морфологией и характеристиками вторичной пористой структуры SAPO-11. На основе полученных закономерностей формирующимися промежуточными фазами впервые предложен способ синтеза SAPO-11 с микро-мезопористой структурой.

**Благодарности:** Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-13-00169, https://rscf.ru/project/21-13-00169

**Литература:**

[1] Yadav R., Sakthivel A. // Applied Catalysis A: General. 2014. V. 481. P.143-160
[2] Wei Wu et al. Catal.//Sci. Technol. 2019. V. 9.P.4162

# СД-II-2
# Структурная характеризация исходных и вторичных высокомолекулярных соединений нефти

Акимов А.С.[1], Панин С.В.[2], Восмериков А.В.[1], Журавков С.П.[3]
*1 – Институт химии нефти СО РАН, Томск, Россия*
*2 – Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, Россия*
*3 – Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия*
*zerobox70@mail.ru*

В нефтях наряду с основными углеводородными компонентами присутствуют соединения, молекулы которых построены из полициклических ароматических или нафтеноароматических ядер, включающих гетероатомы (S, N, O) и боковые заместители. Такие соединения относят к смолисто- асфальтеновым веществам (САВ). Наиболее полярную и высокомолекулярную часть САВ называют асфальтенами.

В количественном отношении асфальтены не превалируют в составе нефти: их содержание может составлять от следовых количеств (~0,01%) в легких нефтях до 20% в тяжелых. Интерес исследователей к изучению асфальтенов вызван их отрицательным влиянием на практически все процессы (добыча, подготовка, транспорт, переработка), связанные с нефтями. Например, в процессах нефтепереработки, высокое содержание асфальтенов является причиной целого ряда отрицательных моментов: использование технологий предварительной деасфальтизации; потери целевых продуктов за счет интенсивного протекания побочных реакций (первую очередь реакций поликонденсации); повышенный коррозионный износ оборудования; необходимость использование жестких условий введения процессов переработки (при повышенных значениях температуры и давления); повышенный расход водорода (или водородсодержащих газов); ускоренная дезактивация катализаторов [1-2].

В течении продолжительного времени изучение свойств асфальтенов (определение молекулярной массы, размера частиц, структуры и морфологии) было крайне сложной задачей. Прежде всего это было связано с их склонностью к агломерированию. Однако, анализ публикаций за последние 15-20 лет показал очевидный прогресс в изучении свойств асфальтенов [3]. Так, например, с привлечением просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, малоугловой рентгеновской дифракции и рентгеновской спектроскопии комбинационного рассеяния было показано, что размер молекулы асфальтенов располагается в интервале от 1,2 до 2,4 нм.

Учитывая особенности тяжелого нефтяного сырья, которое содержит значительные количества САВ, необходимо контролировать наличие ряда свойств у перспективных материалов для создания катализаторов их переработки. Например, наряду с высокой каталитической активностью, необходимо наличие устойчивости к каталитическим ядам (соединениям серы, азота). В качестве такого материала, могут быть использованы полиоксометаллатные соединения – молибденовые сини. Детальное обоснование использования синей в переработке тяжелого углеводородного сырья описана в работе [4].

Таким образом целью данной работы является изучение изменения структурных свойств асфальтенов в ряду: исходные асфальтены – асфальтены после термической переработки – асфальтены после термокаталитической переработки.

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

**Литература:**

[1] Iwase M., Sugiyama S., Liang Y., Masuda Y., Morimoto M., Matsuoka T., Boek E. S., Ueda R., Nakagawa K. // Energy Fuels. 2017.V.32. P. 2781-2792.
[2] Guo K., Li H., Yu Z. // Fuel. 2016. V.185. P. 886-902.
[3] Chen L., Meyer J., Campbell T., Canas J., Betancour S.S., Dumont H., Forsythe J.C., Mehay S., Kimball S., Hall D.L., Nighswander J., Peters K.E., Zuo J.Y., Mullins O.C. // Fuel. 2018. V.221. P. 216-232.
[4] Akimov A.S., Morozov M.A., Petrenko T.V., Panin S. V.,Vosmerikov A.V. // AIP Conference Proceedings. 2018. V.2051. P. 020002-4.

## СД-II-3

# Окислительное дегидрирование этанола на оксиде ванадия: поиск модели катализатора и исследование механизма

Андреева Ю.А., Никитина Н.А., Пичугина Д.А.
*МГУ имени М.В. Ломоносова, Россия, Ленинские горы, дом 1, Москва, 119234 Россия*
*juliaandreeva96@yandex.ru*

Поверхности и небольшие кластеры оксидов переходных металлов активно изучаются с помощью физико-химических методов. Разнообразие структур и, как следствие, активных центов делают эти вещества крайне востребованными в качестве катализаторов для различных промышленно важных реакций. Например, оксид ванадия проявляет каталитическую активность в реакциях окисления и дегидрирования как органических, так и неорганических веществ [1-3]. Особый интерес в международном научном обществе вызывают реакции селективного окисления метанола до формальдегида и этанола до ацетальдегида. Не смотря на использование этих реакций в промышленности, их механизмы и активные центры, позволяющие получать нужные соединения, активно обсуждаются.

В работе с применением методов квантовой химии рассматривается окислительное дегидрирование этанола в ацетальдегид на различных моделях ванадий-содержащих катализаторов, включая монометаллические и биметаллические кластеры, а также поверхности оксида ванадия [4-6]. В качестве модели наночастицы рассмотрен кластер $V_4O_{10}$ ($(V_2O_5)_2$). Его состав и строение экспериментально подтверждено [7]. Замена одного атома ванадия на титан позволила получить модель биметаллического кластера $V_3TiO_{10}$. В литературе был найден кластер $V_3TiO_{10}$, который имеет схожее адамантановое строение с $V_4O_{10}$ [8]. В качестве модели поверхности рассмотрена бездефектная поверхность $V_2O_5$ (111). Моделирование в кластерном подходе включало следующие этапы: расчет структуры моно- и биметаллического кластеров $(V_2O_5)_2$ и $V_3TiO_{10}$, их комплексов с этанолом, нахождение переходных состояний и построение сечения поверхности потенциальной энергии для отдельных стадий с использованием теории функционала плотности PBE в программе «Природа». Для осуществления расчётов на поверхности использовался функционал PBE и программа VASP.

В докладе будут представлены рассчитанные кинетические и термодинамические величины стадий рассмотренного механизме окисления этанола до ацетальдегида на разных моделях и проведено их сопоставление с имеющимися экспериментальными и теоретическими данными. Механизмы окисления сильно различаются. Проведенное теоретическое исследование выявило положительное влияние атома титана на каталитические свойства.

**Литература:**

[1] Grzybowska-Swierkosz B. // Applied Catalysis A: General. 1997. Т.157. С. 263-310.
[2] Wachs I.E. // Catalysis Today. 2005. Т.100. С. 79–94.
[3] Forzatti P. // Applied Catalysis A: General. 2001. Т.222. С. 221-236.
[4] Andrushkevich T.V., Kaichev V.V., Chesalov Yu.A., Saraev A.A., Buktiyarov V.I. // Catalysis Today. 2016.
[5] Quaranta N.E., Soria J., Cortés Corberán V., Fierro J.L.G. // Journal of catalysis. 1997. Т.171. С. 1-13.
[6] Sobolev V.I., Danilevich E.V., Koltunov K.Yu. // Kinetics and Catalysis. 2013. Т.54. С. 730–734.
[7] Janssens E., Santambrogio G., Brümmer M., Wöste L. // Physical review letters. 2006. Т.96. С. 233401.
[8] Helmich B., Sierka M., Dobler J., Sauer J. // Phys. Chem. 2014. Т.16. С. 8441-8447.

## СД-II-4
## Исследование процесса углеродной эрозии сплава Ni-Cu в атмосфере этилена с получением углеродных нановолокон

Афонникова С.Д.[1,2], Мишаков И.В.[1,2], Бауман Ю.И.[1],
Тренихин М.В.[1], Шубин Ю.В.[2,3], Ведягин А.А.[1]
*1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*
*2 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*
*3 – Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск, Россия*
*afonnikova@catalysis.ru*

Важнейшей задачей в газовой и нефтяной промышленности является переработка попутного нефтяного газа (ПНГ), сжигание которого относится к основным источникам загрязнения окружающей среды в районах нефтедобычи. Одним из вариантов повышения глубины переработки ПНГ представляется процесс его каталитического разложения с получением водорода. В качестве дополнительного продукта разложения углеводородов выступают углеродные наноматериалы (УНМ). Благодаря сочетанию уникальных физико-химических свойств, УНМ способны найти применение в различных областях науки и техники [1]. Поиск областей применения УНМ также представляет значительный интерес в свете разработки технологий по переработке углеводородного сырья с получением водорода в качестве основного продукта.

Одним из видов УНМ являются углеродные нановолокна (УНВ), которые широко используются в качестве модифицирующей добавки для улучшения физико-механических характеристик композиционных материалов на основе цементного камня, полимеров, керамики, смазок, эпоксидных смол и т.д. [1]. Добавление УНВ в небольших количествах (сотые доли %) в состав композитов позволяет значительно повысить их прочностные характеристики, трещиностойкость, улучшить антифрикционные характеристики смазок [2].

Для целенаправленного синтеза УНВ можно использовать процесс углеродной эрозии (УЭ) каталитически активных сплавов [3]. В результате протекания УЭ под воздействием реакционной среды, содержащей углеводороды, происходит быстрая дезинтеграция сплавов, что приводит к спонтанному формированию активных частиц, катализирующих рост углеродных нитей. Этот способ требует дальнейшего развития в связи с поиском оптимальных каталитических составов, позволяющих контролировать структурный тип, текстурные характеристики, а также макроскопические свойства УНМ.

В работе был изучен процесс получения УНВ в режиме управляемой углеродной эрозии массивных сплавов Ni-Cu. В качестве модельного углеводорода был взят этилен. По данным РФА, образцы сплавов Ni-Cu, синтезированные методом механохимического сплавления на планетарной мельнице «Активатор-2S», представляли собой твёрдые растворы на основе ГЦК-решётки никеля. Эксперименты по изучению кинетики углеродной эрозии сплавов проводились в проточном реакторе с весами Мак-Бена, что позволяло фиксировать изменение массы навески непосредственно в ходе реакции в режиме реального времени. Изучение структуры и морфологии образцов УНВ проводилось с помощью растровой (РЭМ) и

просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии с энергодисперсионным анализом (ЭДА). Текстурные параметры УНВ были определены методом адсорбции азота (БЭТ).

В результате исследования был оптимизирован режим одностадийного синтеза сплавов никеля и меди, используемых в качестве предшественников катализатора. Максимальный выход УНВ составил более 160 г/г ($C_2H_4/H_2$, 650°C, 30 мин). Изучено влияние температуры на характер протекания процесса УЭ и определен оптимальный режим работы катализаторов. Для Ni-Cu сплава при T = 600°C проведено исследование процесса УЭ на ранних этапах (рис. 1). Показано, что в результате быстрой дезинтеграции сплава образуются активные частицы, на которых происходит дальнейший рост УНВ. По данным статистического анализа ЭДА, состав активных частиц в точности соответствует исходному сплаву Ni-Cu, что свидетельствует об отсутствии перераспределения металлов.

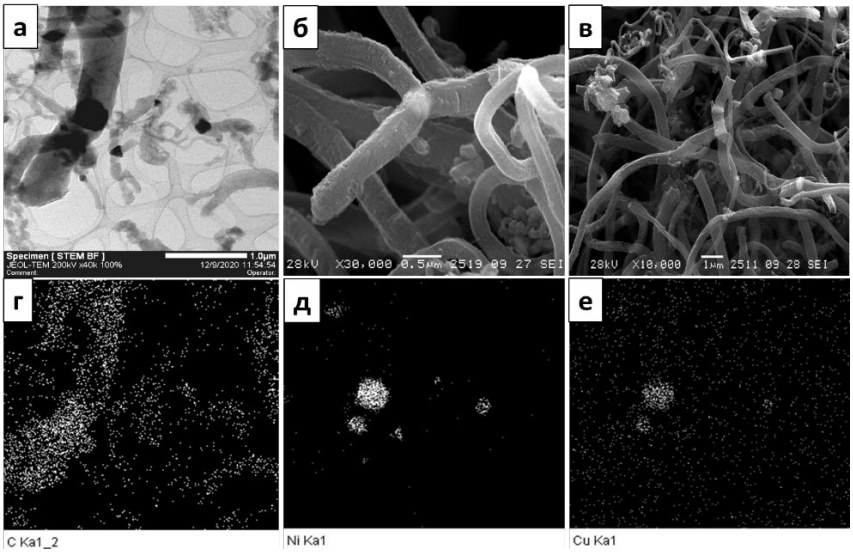



*Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки углеродных волокон и активных частиц, образовавшихся в результате УЭ сплава Ni-Cu ($C_2H_4/H_2$, 600°C) в течение:* ***а*** *– 15-20 сек;* ***б*** *– 30 мин;* ***в*** *– 30 мин. Рентгеновские карты локализации углерода (****г****), никеля (****д****) и меди (****е****) на снимке а.*

В докладе также будут представлены результаты изучения влияния промотирующих добавок на активность Ni-Cu сплава, синтезируемого методом механохимического сплавления, кинетику УЭ и роста УНВ, энергию активации реакции, выход углеродного продукта и текстурные характеристики УНВ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-29-19053_мк.

**Литература:**

[1] Mishakov I.V., et. al // Carbon Nanofibers: Synthesis, Applications and Performance., 2018
[2] Morgan, P. Carbon Fibers and Their Composites, Taylor & Francis Group, CRC Press, Boca Raton, FL (2005)
[3] Romero, A., et. al // Synthesis and structural characteristics of highly graphitized carbon nanofibers produced from the catalytic decomposition of ethylene: Influence of the active metal (Co, Ni, Fe) and the zeolite type support. Microporous and Mesoporous Materials, 2008

## СД-II-5
## Ni-Mo-сульфидные катализаторы в гидродеоксигенации компонентов бионефти в системе CO/$H_2O$

Байгильдин И.Г.[1], Вутолкина А.В.[1], Максимов А.Л.[1,2], Караханов Э.А.[1]
*1 – Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
*2 – Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия*
*i.baygildin@bk.ru*

В настоящее время истощение запасов ископаемого топлива, сопровождающееся ростом спроса на энергоносители, становится важной движущей силой, стимулирующей поиск новых видов сырья для производства товарных топлив, удовлетворяющих экологическим нормам. Лигноцеллюлозная биомасса является одним из альтернативных источников углеродсодержащего сырья, демонстрирующих высокий потенциал для использования в качестве возобновляемого источника энергии, а ее вовлечение в переработку позволит снизить зависимость от природных ископаемых, решить проблемы ресурсосбережения и рационального природопользования. На сегодняшний день основным способом переработки биомассы является быстрый пиролиз, который позволяет получить жидкий продукт, называемый бионефтью. В ней высоко содержание кислорода в виде воды, спиртов, кислот и фенолов, что отрицательно сказывается на качестве (высокая вязкость и кислотность, низкая теплотворная способность, склонность к полимеризации, нестабильность при хранении) и не позволяет использовать бионефть в качестве компонента товарных топлив [1]. Одним из наиболее эффективных способов удаления кислорода является гидродеоксигенация. Однако, отсутствие активных и стабильных катализаторов ограничивает возможности разработки и расширения технологий производства компонентов товарных топлив из бионефти.

Соединения на основе сульфидов переходных металлов (Mo, Ni, Co) являются основными компонентами катализаторов гидрокрекинга и гидроочистки, в ходе которых протекают реакции гидрирования и удаления гетероатомных соединений. Таким образом, сульфиды переходных металлов можно рассматривать как потенциальные катализаторы гидродеоксигенации [2, 3]. Наиболее перспективными представляются ненасенные катализаторы, как альтернатива традиционным системам на основе оксида алюминия или цеолитов. В случае последних диффузионные ограничения и массоперенос приводят к блокировке пор с последующим спеканием активной фазы и дезактивацией катализаторов, в то время как ненанесенные системы лишены этих недостатков. Перспективным способом *in situ* получения катализаторов без носителя является высокотемпературное разложение масло-/водорастворимых солей металлов в присутствии сульфидирующего агента. Такой метод обеспечивает формирование стабильных наноразмерных частиц с высоким содержанием активной фазы непосредственно в реакционной среде. Существенно, что сульфиды переходных металлов (Mo, Ni-Mo) также активны в реакции водяного газа, что позволяет не отделять воду от углеводородной фракции, а использовать ее в качестве источника *in situ* водорода [4, 5]. Так, проведение гидропереработки обводненного сырья под давлением монооксида углерода позволит активировать воду путем ее вовлечения в реакцию

водяного газа, а образующийся при этом водород обеспечит протекание гидропревращения кислородсодержащих соединений. Этот подход особенно актуален в случае бионефти, органическая часть которой образует с водой устойчивую псевдоэмульсию.

В данной работе было проведено исследование активности ненанесенных катализаторов на основе сульфидов переходных металлов, образующихся *in situ* из маслорастворимых прекурсоров, в гидродеоксигенации модельных соединений, имитирующих структурные элементы компонентов бионефти, полученной из лигноцеллюлозной биомассы, под давлением монооксида углерода в присутствии воды, как источника водорода. Каталитические эксперименты проводили в реакторе периодического действия. Анализ продуктов реакции проводили методами газожидкостной хроматографии и двумерной хроматомасс-спектрометрии. Структура и морфология активной фазы была изучена методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгенофотоэлектронной спектроскопии. Установлено влияние условий реакции гидрирования (температуры, времени гидрирования) на конверсию субстратов и селективность реакции. Показано, что указанные катализаторы активны в интервале температур 340-400°C и давлении CO 50 атм при мольном отношении $CO/H_2O$ = 1,8.

**Благодарности: И**сследование выполнено при поддержке Междисциплинарной научно-образовательной школы Московского университета «Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды»

**Литература:**

[1] Y. Hana, M. Gholizadehb, C. Tranc, S. Kaliaguinec, C. Lid, M. O. M. Garcia-Pereza, Hydrotreatment of pyrolysis bio-oil: A review, Fuel processing technology, 2019, V. 195, P.106.
[2] B. Yoosuk, D. Tumnantong, P. Prasassarakich, Amorphous unsupported Ni–Mo sulfide prepared by one step hydrothermal method for phenol hydrodeoxygenation, Fuel, 2012, V. 91, P. 246.
[3] A. Gutierrez, E. Turpeinen, T. Viljava, O. Krause, Hydrodeoxygenation of model compounds on sulfided CoMo/γ-Al2O3 and NiMo/γ-Al2O3 catalysts; Role of sulfur-containing groups in reaction networks, Catalysis Today, 2017, V. 285, P. 125.
[4] A. Vutolkina, A. Glotov, I. Baigildin, M. Talanova, A. Maximov, E. Karakhanov, Self-assembly Ni-Mo sulfide nanosized catalysts for aromatics hydrogenation via in situ hydrogen generation through a Water Gas Shift Reaction, Pure and Applied Chemistry, 2020, V. 92. P. 949.
[5] A.V. Vutolkina, I.G. Baygildin, A.P.Glotov, K.A.Cherednichenko, A.L. Maksimov, E.A. Karakhanov, Dispersed Ni-Mo sulfide catalysts from water-soluble precursors for HDS of BT and DBT via in situ produced H2 under Water gas shift conditions, Applied Catalysis B: Environmental, 2021, V. 282.

## СД-II-6

# Влияние бисерного размола суспензий оксидных носителей на термостабильность покрытий трехмаршрутных катализаторов, формируемых на их основе

Аликин Е.А.[1], Бакшеев Е.О.[1, 2], Денисов С.П.[1]
*1 – ООО «Экоальянс», Новоуральск, Россия*
*2 – Уральский федеральный университет, Россия*
*rzmetall102@gmail.com*

Формирование тонкослойного покрытия на катализаторах сотовой структуры происходит из водных суспензий. Требуемое качество покрытия обеспечивается главным образом дисперсностью входящих в суспензию оксидов. Поэтому обязательным технологическим этапом является бисерный размол водной суспензии, позволяющий снизить средний размер частиц от $D_{90}$ = 100-200 мкм до $D_{90}$ = 5-10 мкм и создать узкий диапазон распределения размеров. В состав тонкослойного покрытия трехмаршрутного катализатора входит γ- стабилизированный оксид алюминия и твердый раствор оксидов церия-циркония. Бисерный размол позволяет достичь высокого уровня гомогенности распределения этих компонентов, приводит к формированию крупных транспортных пор и обеспечивает высокую адгезию покрытия.

Влияние бисерного размола на термостабильность компонентов катализатора зачастую не берется в расчет при их разработке. Однако в работе [1] показано, что данная технологическая стадия вносит значимый вклад, приводящий даже к изменению кристаллической структуры оксида алюминия. В данном случае ингибировать негативный эффект размола возможно добавкой к суспензии модификатора на основе бария, это обеспечивает стабилизацию низкотемпературных фаз оксида алюминия.

На данный момент в открытых источниках меньше всего данных о влиянии стадии бисерного размола на структурные и текстурные характеристики твердого раствора церия-циркония. И к тому же показано, что добавка бария не помогает, а напротив снижает термическую стабильность данного материала [2].

Таким образом, ключом дальнейшего усовершенствования покрытий трехмаршрутных катализаторов может быть контрольное модифицирование полезных качеств оксидных носителей при прохождении ими стадии размола в суспензии.

В настоящей работе проведено исследование влияния бисерного размола на текстурные свойства твердого раствора церия-циркония, γ- стабилизированного оксида алюминия и полноценного покрытия, состоящего из их смеси. Также был определен «защитный» и «негативный» вклад бария.

**Литература:**

[1] Bereskina P.A., Mashkovtsev M.A., Baksheev E.O., Alikin E.A. and Denisov S.P., // Influence of surface modification by Ba and La on the properties of commercial alumina powders. AIP.Conf.Proc: 2019, 2174, 0200009, https://doi.org/10.1063/1.5134160
[2] E.O. Baksheev, E.A. Alikin, S.P. Denisov, M.A. Mashkovtsev, N.V. Zhirenkina and S.V. Bujnachev, Investigation of barium influence on behavior of oxygen storage materials in three-way catalysts // AIP.Conf.Proc: 2020, 2313, 050002, https://doi.org/10.1063/5.0032287

## СД-II-7
## Пероксополиоксокомплексы вольфрама – перспективные катализаторы окисления органических соединений пероксидом водорода

Бердникова П.В., Селиванова Н.В., Чесалов Ю.А., Усламин Е.А., Хлебникова Т.Б., Балтахинов В.П., Пай З.П.
*Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*
*polina@catalysis.ru*

Исследованию пероксокомплексов металлов уделяется большое внимание в связи с тем, что катализаторы на их основе являются перспективными для проведения реакций окисления в процессах тонкого органического синтеза. Особое внимание уделяется реакциям окисления в двухфазных жидких системах с использованием экологически благоприятного окислителя – пероксида водорода, протекающих в присутствии пероксополиоксокомплексов вольфрама или молибдена. Это в первую очередь связано с тем, что большинство процессов тонкого органического синтеза являются жидкофазными и относятся к технологиям, предназначенным для производства средне- или малотоннажных продуктов.

Эффективными катализаторами окисления органических соединений могут выступать бифункциональные системы $Q_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$, известные как системы Venturello – Ishii [1], содержащие тетраядерный пероксополиоксовольфраматный анион и четвертичный аммониевый катион – Q, , выполняющие функции катализаторов окисления и межфазного переноса. В работе представлены результаты исследований по оптимизации методик синтеза указанных комплексов с использованием в качестве предшественников оксометалатов структуры Кеггина $H_3PW_{12}O_{40}$ и $H_3PO_4$, а также полиоксовольфраматов содержащих полианионы структуры Доусона (Dawson) $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ и Прейслера (Preyssler) $[NaP_5W_{30}O_{110}]^{6-}$, которые также довольно активно используются в реакциях окисления органических соединений [2]. В качестве катализаторов межфазного переноса использовали четвертичные аммониевые соли хлора.

В работе представлены результаты исследований пероксополиоксовольфрамовых каталитических систем с привлечением методов EXAFS and Raman спектроскопии. Синтезирован широкий ряд катализаторов состава $Q_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$, где Q четвертичные аммониевые катионы, содержащие алкильные заместители с различной длинной цепи, смешанные заместители алкильного и арильного типа или цетилпиридиний. Среди них два комплекса (с Q = $BenzN(Pr)_3^+$ и $Benz(Bu)_3N^+$), ранее не описанные в литературе. Полученные данные ИК- и EXAFS-спектроскопии показывают, что наблюдается корреляция между размером катиона и симметрией окружения W, при этом результат взаимодействия катион – анион отражается на характеристиках связи W=O. Для катализаторов с катионом $[CetPy]^+$ наблюдается специфическое взаимодействие ароматической системы с анионом в области 3200 – 2800 $см^{-1}$. Сдвиг частоты валентного ν(CH) колебания пиридинового кольца в колебательных спектрах при изменении природы аниона (с $Cl^-$ на $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$), наиболее вероятно объясняется образованием водородной связи, характер которой предсказывают проведённые DFT расчеты [3].

## СД-II-7

По результатам тестирования синтезированных каталитических систем в модельной реакции эпоксидирования циклооктена пероксидом водорода (Рис.1) установлен ряд их активности. Показано, что наблюдаемые в ИК- и EXAFS-спектрах изменения структуры не влияют на скорость эпоксидирования циклооктена, однако тип катиона оказывает существенное влияние. Катализаторы с катионами, содержащими два и более алкильных заместителя с длиной цепи С8 – С18, проявляют большую активность в эпоксидировании, чем катализаторы, включающие ароматические заместители.

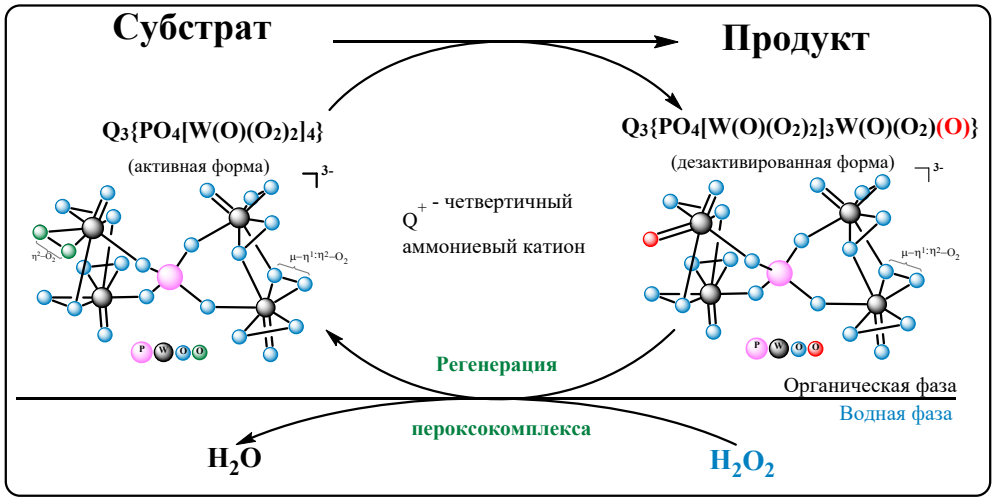



*Рис. 1. Схема окисления органических субстратов пероксидом водорода в условиях межфазного катализа в присутствии катализаторов $Q_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$*

Экспериментально показано, что в присутствии катализаторов состава $Q_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$, реакция окисления α-алкенов ($C_8$ – $C_{10}$) 30%-ным водным раствором пероксида водорода протекает в мягких условиях (T < 100°C, P – атм.) в одну стадию, без применения органических растворителей, с достижением высоких выходов (86-97%) алифатических монокарбоновых кислот. Данный подход к получению карбоновых кислот может быть интересен для создания процессов «зеленой химии».

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 19-03-00202 а.

**Литература:**

[1] Kozhevnikov I.V. // Chem. Rev. 1988. Vol. 982, P. 171-198.
[2] Jahier C., Sib Sankar Mal, Rami Al-Oweini, Kortz U., Nlate S. // Polyhedron. 2013. Vol. 57. P. 57.
[3] 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.
[4] Селиванова Н.В., Бердникова П.В., Пай З.П. // Катализ в промышленности. 2020. Т.20. №5. С.344.

## СД-II-8
## Оптимизация условий приготовления нанесенных сульфатциркониевых катализаторов изомеризации бензиновых фракций

Бикметова Л.И., Казанцев К.В., Джикия О.В., Затолокина Е.В., Смоликов М.Д., Белый А.С.
*Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН, Омск, Россия*
*lbikmetova@mail.ru*

Изомеризация легких бензиновых фракций позволяет получать компоненты экологически чистых бензинов класса 5, удовлетворяющие требованиям Технического регламента по содержанию ароматических углеводородов. Катализаторы на основе сульфатированного диоксида циркония (SZ) широко применяются в промышленности благодаря высокой активности, селективности и устойчивости к ядам.

В работе приготовлены и исследованы сульфатциркониевые катализаторы (SZ) нанесенные на пористую матрицу оксида алюминия. Данные катализаторы можно рассматривать как альтернативу массивным катализаторам изомеризации $C_5$-$C_6$ углеводородов благодаря замене трудоемкой стадии осаждения гидроксида циркония и возможности варьировать распределение активного компонента в пористой матрице носителя.

В работе приведены результаты исследований нанесенных SZ катализаторов, полученных пропиткой оксида алюминия водным раствором сульфата циркония. Высушенные при 120 °C катализаторы прокаливали при температурах 650-950 °C, пропитывали водным раствором $H_2PtCl_6$, сушили на воздухе и прокаливали в токе осушенного воздуха при температуре 500 °C. Было показано, что распределение SZ в пористой матрице оксида алюминия приводит к стабилизации тетрагональной фазы диоксида циркония. Количество активного компонента 22-28 % мас. в пересчете на $ZrO_2$, которое обеспечивающее высокую активность в реакции изомеризации, достигается за две пропитки носителя. Методом ИК спектроскопии с использованием в качестве зонда CO установлено, что после второй пропитки в катализаторе увеличивается содержание средних ЛКЦ с полосой поглощения 2210 $см^{-1}$ и сильных ЛКЦ с полосой поглощения 2224 $см^{-1}$, при этом выход суммы изомеров гексана увеличивается с 25 до 55 % мас.

Методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения исследована локализация Pt в нанесенных сульфатциркониевых катализаторах. Установлено, что платина присутствует на поверхности катализатора в виде частиц двух типов: в виде крупных частиц металлической платины размером 100-150 Å и дисперсных частиц 10-35 Å на поверхности t-$ZrO_2$, которые испытывают сильное взаимодействие с решеткой $ZrO_2$.

Таким образом, на стадии приготовление катализаторов путем изменения условий пропитки, температуры прокаливания можно варьировать количество активного компонента, кислотные свойства носителя, локализацию активной фазы в пористой матрице носителя различной пористой структуры, что позволяет варьировать каталитические характеристики в реакции изомеризации гексана. Важно отметить, что содержание активного компонента

можно существенно уменьшить по сравнению с промышленными массивными сульфатциркониевыми катализаторами.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011890074-4). Исследования катализаторов методами низкотемпературной адсорбции азота, РФА, ИК спекстроскопии, ПЭМ проведены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Национальный центр исследования катализаторов» Института катализа СО РАН.

# СД-II-9
# Ru-содержащий катализатор на основе модифицированных галлуазитных нанотрубок для гидрооблагораживания бионефти

Боев С.С., Засыпалов Г.О., Рубцова М.И., Глотов А.П., Винокуров В.А.
*РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва, Россия*
*boev.s@gubkin.ru*

Ввиду ежегодного роста спроса на продукты тонкого органического синтеза, мировая экономика стремится сократить использование традиционных минерально-сырьевых источников углеводородов. Одним из наиболее перспективных вариантов решения данной проблемы является вовлечение в переработку непищевой лигнин-целлюлозной биомассы. Однако бионефть, получаемая путем термохимического разложения биомассы, непригодна для непосредственного использования в качестве сырья нефтехимии из-за высокой концентрации кислородсодержащих соединений, что обуславливает необходимость ее каталитического гидрооблагораживания. Процессы гидрирования и гидродеоксигенации наиболее эффективно протекают на каталитических системах на основе благородных металлов (Rh, Pt, Ru, Pd), нанесенных на пористый носитель [1]. В качестве носителя для данных катализаторов представляются перспективными природные алюмосиликатные нанотрубки галлуазита [2].

Галлуазитные нанотрубки (ГНТ) – это природный неорганический алюмосиликатный минерал с трубчатой структурой. ГНТ имеют молекулярную формулу $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O$. Внешняя (Si-O-Si) и внутренняя (Al-OH) поверхности галлуазита разноименно заряжены и поэтому проявляют разные химические свойства, которые позволяют осуществлять селективную модификацию нанотрубок [3]. Кроме того, высокая химическая стабильность, низкая стоимость и природное происхождение нанотрубок обуславливают их широкое применение в качестве носителей для катализаторов.

Существует несколько стратегий модификации ГНТ для дальнейшего придания необходимых каталитических свойств системам на их основе. Способы основаны либо на закреплении функциональных групп на поверхности, либо на изменении морфологии трубок. С помощью кислотной или щелочной обработки галлуазита можно избирательно удалять алюминий или кремний с его поверхности, что позволяет контролировать силу кислотных центров, внутренний и внешний диаметры нанотрубок и удельную площадь поверхности.

В данной работе с помощью микроволнового излучения был синтезирован наноструктурированный Ru-содержащий катализатор на основе нанотрубок галлузита, обработанных раствором серной кислоты. Для изучения влияния различных параметров на текстурные и кислотные свойства галлуазита варьировали время, температуру обработки и концентрацию модифицирующего агента. Полученные образцы были исследованы методом термопрограммированной десорбции аммиака и энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии. В табл. 1 представлены физико-химические характеристики полученных образцов носителей.

*Таблица 1 – Физико-химические свойства носителей*

| Образец | Время травления, ч | Модуль Si/Al | Количество адсорбированного аммиака, ммоль/г |
|---|---|---|---|
| Галлуазит | - | 0.87 | 0.57 |
| Н-1 | 6 | 1,11 | 1.14 |
| Н-2 | 15 | 2.02 | 2.23 |
| Н-3 | 24 | 4.08 | 1.53 |

На основе модифицированного галлуазита был синтезирован катализатор гидроблагораживания, который обладал следующими характеристиками: удельная поверхность по БЭТ – 204 $м^2/г$; средний диаметр пор – 61 Å; содержание Ru – 2 масс %; средний размер частиц Ru – 2.4 ± 0.1 нм, соотношение Si/Al – 2.02.

Так как бионефть содержит в своем составе порядка 40% воды, то в качестве объекта исследования каталитического гидрооблагораживания была выбрана модельная смесь фенола в воде. Процесс проводили в реакторах периодического действия (автоклавах) в интервале температур 120-180°С при давлении $H_2$ 3.0 МПа. Анализ продуктов гидрирования проводили с помощью газожидкостного хроматографа «Хромос ГХ-1000».

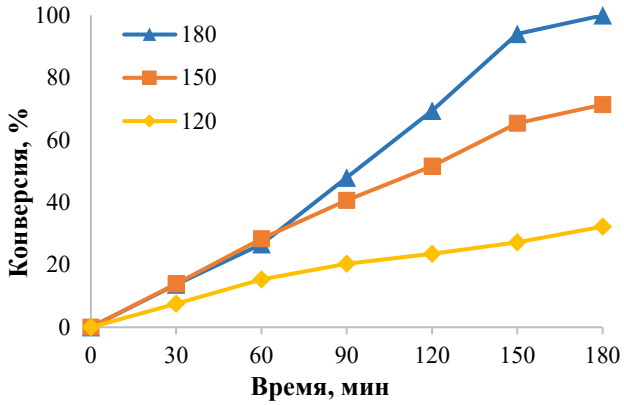



*Рис.1 Кинетика гидрооблагораживания модельной смеси фенола в воде на катализаторе Ru/Н-2 в диапазоне температур 120-180°С.*

Установлено, что наибольшую удельную активность (TOF 218 $ч^{-1}$) катализатор проявляет при температуре 180°С. Продуктами гидрирования модельной смеси фенола преимущественно являются циклогексанол, циклогексанон и циклогексан. Наибольшая селективность по циклогексану (91 %) наблюдается при 180°С. Образование циклогексана указывает на протекание процесса по маршруту прямого гидрирования ароматического кольца с последующим расщеплением связи $С_{аром}$-ОН в результате «мягкого» крекинга, катализируемого кислотными центрами обработанного носителя. Присутствие следов циклогексанона подтверждает последовательность протекающих реакций при каталитическом гидрооблагораживании модельной смеси фенола.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 19-19-00711.

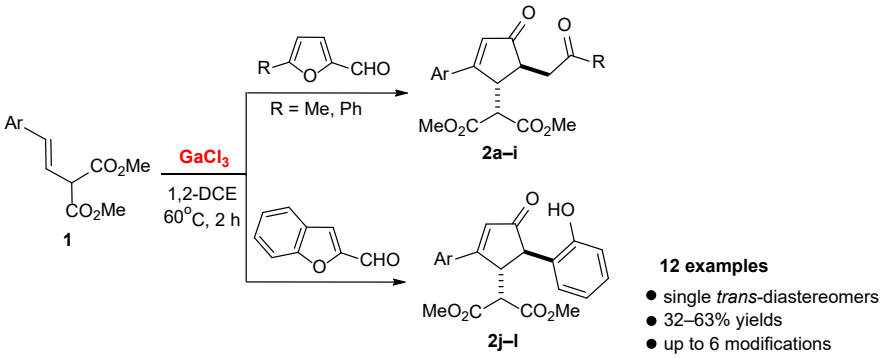
**Литература:**

[1] Zasypalov G., Glotov A. et al. // Russian Chemical Bulletin. 2020. Vol. 69. P. 260-264.
[2] Glotov A., Zasypalov G., Vinokurov V. et al. // Catalysts. 2020. Vol. 10. P. 537.
[3] Glotov A., Vinokurov V. et al. // Nanomaterials from Clay Minerals. 2019. P. 203-256.

# СД-II-10
# Катализируемое $GaCl_3$ взаимодействие β-стирилмалонатов с производными фурфурола

Борисов Д.Д., Чермашенцев Г.Р., Новиков Р.А., Томилов Ю.В.
*Институт органической химии РАН, Москва, Россия*
*fantom-321@yandex.ru*

До недавнего времени химия β-стирилмалонатов **1** являлась довольно малоизученной областью органического синтеза и носила фрагментарный характер. Благодаря усилиям нашей группы, удалось расширить представления о их химических свойствах, прежде всего под действием различных кислот Льюиса. В частности, был выполнен цикл работ, посвященных взаимодействию β-стирилмалонатов **1** с ароматическими альдегидами в присутствии $BF_3{\cdot}OEt_2$ и $GaCl_3$, которые позволили предложить новые пути синтеза замещенных инденов и полициклических лактонов [1], 5,6-дигидропиран-2-онов [2], диоксабицикло[3.3.0]октан-2-онов [3], а также несимметрично замещенных 1,4-(циклопентатиенил)бензолов [4]. В настоящей работе нами продолжено изучение реакций гетероароматических альдегидов с β-стирилмалонатами в присутствии трихлорида галлия, что позволило разработать простой и достаточно эффективный способ получения замещенных (4-оксоциклопент-2-енил)малонатов **2**.




Суть данного подхода заключается во взаимодействии β-стирилмалонатов **1** с замещенными фуран-2-карбальдагидами в присутствии $GaCl_3$ при проведении реакции в узком интервале температур (~60 °C, 2 ч). Выходы конечных продуктов **2** получаются от умеренных до хороших, а сам процесс протекает *транс*-диастереоселективно. Разработанный метод достаточно толерантен к электронным эффектам заместителей в ароматическом кольце исходных β-стирилмалонатов. Изучены также некоторые химические превращения 1,4-дикетонов **2**, протекающие, как правило, по карбонильным группам.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования РФ, проект № 075-15-2020-803.

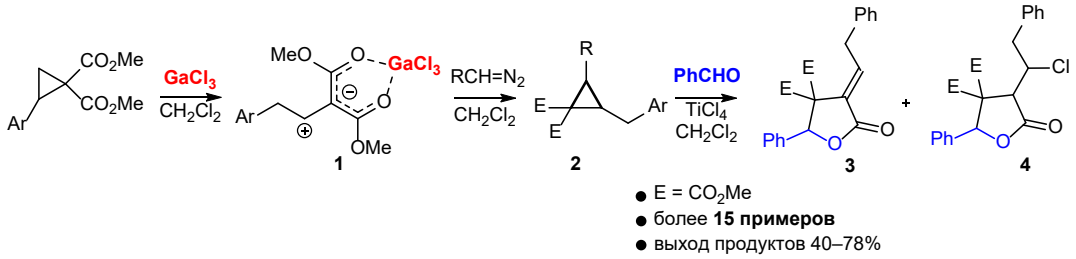
**Литература:**

[1] Borisov D. D., Novikov R. A., Tomilov Y. V. // Angew. Chem. Int. Ed. 2016, 55, 12233.
[2] Borisov D. D., Novikov, R. A., Eltysheva, A. S., Tkachev, Y. V., Tomilov Y. V. // Org. Lett. 2017, 19, 3731.
[3] Borisov D. D., Novikov R. A., Tomilov Y. V. // Tetrahedron Lett. 2017, 58, 3712.
[4] Borisov, D. D., Chermashentsev G.R., Novikov R. A., Tomilov Y. V. // Tetrahedron Lett. 2019, 60, 746.

# СД-II-11
# "Циклопропанирование циклопропанов": катализируемое $GaCl_3$ циклопропанирование донорно-акцепторных циклопропанов диазоэфирами

Борисова И.А., Новиков Р.А., Томилов Ю.В.
*Институт органической химии РАН, Москва, Россия*
*irdbor@mail.ru*

В настоящее время химия донорно-акцепторных циклопропанов (ДАЦ) в виду исключительного синтетического потенциала стремительно развивается. Среди наиболее исследуемых ДАЦ широкое распространение получили 2-арилциклопропан-1,1-дикарбоксилаты (АЦДК), которые под действием кислот Льюиса претерпевают раскрытие трехчленного цикла и легко вступают в различные химические превращения. Отдельный интерес представляют реакции, сопровождающиеся 1,2-гидридным сдвигом в первоначально генерируемом 1,3-цвиттер-ионе [1]. Данный процесс протекает при использовании тригалогенидов галлия, способствующих образованию галлиевых 1,2-цвиттер-ионных комплексов **1**. Такая стратегия позволила разработать новые типы химических реакций ДАЦ с алкенами, алкинами, ароматическими альдегидами и другими субстратами [2, 3]. В данной работе представлен новый процесс ионного циклопропанирования АЦДК, активированных $GaCl_3$, с участием диазоэфиров.




Так, взаимодействие 1,2-цвиттер-ионных интермедиатов **1** с диазоэфирами протекают с отщеплением азота и приводят к образованию 1,1,2,3-тетразамещенных циклопропанов **2** в качестве основных продуктов. Учитывая, что полученные циклопропаны сами являются активированными циклопропанами, был выявлен ряд процессов, связанных с образованием иных полизамещенных циклопропанов, алкенов и циклобутанов, включая продукты присоединения нескольких молекул диазоэфира. Соединения **2** были вовлечены также в реакцию с бензальдегидом, промотируемую $TiCl_4$, с образованием пятичленных лактонов **3** и **4**. Обсуждаются механизмы процессов, а также структуры и стереохимия продуктов.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования РФ, проект № 075-15-2020-803.

**Литература:**

[1] Novikov R. A., Tarasova A. V., Korolev V. A., Timofeev V. P., Tomilov Y. V. // Angew. Chem. Int. Ed., 2014, 53, 3187.
[2] Borisov D. D., Novikov R. A., Tomilov Y. V. // Angew. Chem. Int. Ed. 2016, 55, 12233.
[3] Novikov R. A.,Borisov D.D., Tarasova A.V., Tkachev Y.V., Tomilov Y. V. // Angew. Chem. Int. Ed., 2018, 57, 10293.

## СД-II-12
## Комбинированный подход к синтезу LTA мембран

Гордина Н.Е., Борисова Т.Н., Афанасьева Е.Е., Румянцев Р.Н.
*ФГБОУ ВО "ИГХТУ", Иваново, Россия*
*borisova.tat.n@gmail.com*

Цеолитные мембраны нашли широкое применение благодаря возможности разделения смесей на молекулярном уровне, термостойкости и устойчивости к органическим растворителям [1,2]. В этой линии особое место занимают мембраны на основе низкомодульных цеолитов. Эти мембраны имеют размер полости в цеолитном каркасе от 3 до 5 Å, что позволяет разделять как смеси легких газов [1,3], так и смеси воды с органическими веществами (например, спиртами) на молекулярном уровне. [2].

Однако цеолитные мембраны имеют низкую механическую прочность. По этой причине при синтезе, зачастую, используется пористая подложка для приготовления мембран, а именно оксид алюминия [4]. Для синтеза цеолитных мембран используются различные методы, такие как прямая кристаллизация in situ, метод конверсии сухого или влажного геля, посев и вторичный рост и другие [1-4].

Для синтеза цеолитов LTA можно использовать метакаолин без органических матриц. Благодаря простому синтезу цеолиты LTA широко используются в качестве мембран. Эти цеолиты имеют трехмерную канальную систему, которая не требует четкой ориентации кристаллов в пространстве [1].

В работе для интенсификации синтеза цеолитов были использованы методы ультразвуковой обработки и микроволновой кристаллизации, позволяющие изменить морфологию и сокращать время кристаллизации цеолитов [5].

Были синтезированы цеолитные мембраны из метакаолина, гидроксида натрия и глинозема. В качестве подложки использовался $Al_2O_3$ диаметром 20 мкм, полученную электрохимическим методом. При этом проводился сравнительный анализ использования комбинаций различных методов приготовления цеолитных мембран типа LTA как на стадии предварительной обработки исходного сырья, так и на стадии кристаллизации. На этапе предварительной обработки применялся ультразвук. После прокаливания сравнивали нагревательную кристаллизацию и кристаллизацию с помощью микроволн. Установлено, что цеолитная мембрана типа LTA может быть получена посредством всех комбинаций предварительной обработки и кристаллизации. Однако, при этом максимальное содержание кристаллической фазы достигается совместным использованием обработки с помощью ультразвука и кристаллизации с использованием микроволн и составляет 94 мас.%, в полученных образцах отсутствуют нецеолитные поры, что обеспечивает высокую степень первапорации смеси этанол / вода при 333 К.

**Благодарности:** Исследование структуры образцов проводилось при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FZZW-2020-0010).
Испытания образцов в процессе первапорации смесей этанол/ вода выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90075.

**Литература:**
[1] A. Julbe, Zeolite membranes – A short overview, Stud. Surf. Sci. Catal. 157 (2005) 135–160. http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2991(05)80009-6
[2] L. Cot, A. Ayral, J. Durand, Ch. Guizard, N. Hovnanian, A. Julbe, A. Larbot, Solid State Sci. 2000, 2, 313–334. https://doi.org/10.1016/S1293-2558(00)00141-2.
[3] B. Michalkiewicz, Zvi C. Koren, J. Porous Mater. 2015, 22, 635–646. https://doi.org/10.1007/s10934-015-9936-6.
[4] A.S.T. Chiang, Ch. Keui-jung, J. Phys. Chem. Solids. 2001, 62, 1899–1910. https://doi.org/10.1016/S0022-3697(01)00122-6.
[5] S. Askari, Sh.M. Alipour, R. Halladj, M.H.D.A. Farahani, Effects of ultrasound on the synthesis of zeolites: a review, J. Porous Mater. 20 (2013) 285–302. https://doi.org/10.1007/s10934-012-9598-6.

# СД-II-13
# Синтез в режиме низкотемпературного горения нанесенных катализаторов глубокого окисления углеводородов и CO и метанирования $CO_2$ на основе галлуазита

Борщ В.Н.[1], Быстрова И.М.[1], Жук С.Я.[1], Пугачева Е.В.[1], Глотов А.П.[2], Смирнова Е.М.[2], Винокуров В.А.[2]

*1 – Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г.Мержанова РАН, Черноголовка, Россия*

*2 – Российский государственный университет нефти и газа (Национальный исследовательский университет) им. И.М.Губкина, Москва, Россия*

*borsch@ism.ac.ru*

Представлены результаты исследований нанесенных Co- и Ni-содержащих катализаторов на основе галлуазита, являющегося природным глинистым минералом - конгломератом из многослойных алюмосиликатных нанотрубок с внутренним диаметром 20-30 нм и наружным диаметром 50-160 нм при длине до нескольких мкм (рис.1). Образец галлуазита (100-300 мкм) пропитывался смесью растворов нитратов металлов (окислителей) и мочевины (горючего), высушивался и подвергался постоянному нагреву в атмосфере аргона до самопроизвольного инициирования горения образца в автоволновом режиме. На рис.2 отмечены температуры зажигания $T_{ig}$ и максимума $T_{max}$ в момент прохождения волной горения термопары. Были получены образцы с расчетным содержанием по металлам Co 10%масс. (I), Ni 10%масс. (II) и Co 5%масс. + Ni 5%масс. (III). По данным рентгенофазового анализа, активные фазы этих катализаторов включали различные оксиды кобальта, никеля и сложный оксид $Co_3Al_2Si_3O_{12}$ (для образца (I)).

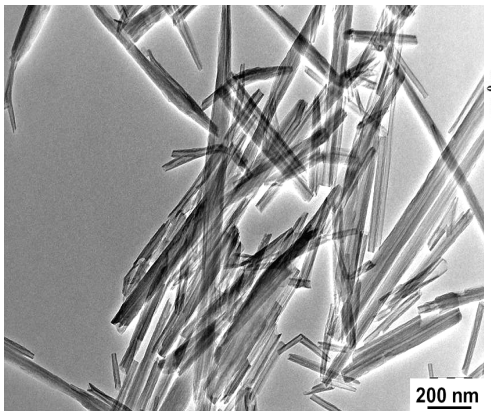



*Рис.1. ПЭМ образца исходного галлуазита*

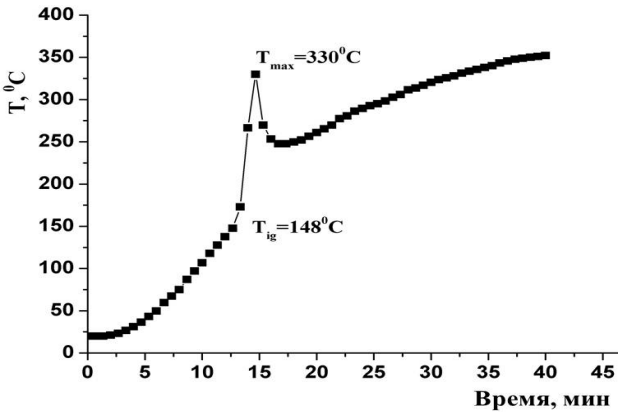



*Рис.2.Термограмма процесса синтеза катализатора (III)*

Величины удельных поверхностей полученных катализаторов незначительно (±10%) отличались от таковой для исходного галлуазита (58.3 $м^2г^{-1}$). На рис.3 и в табл.1 в качестве примера приведены морфология и элементный состав поверхности образца (III) по данным СЭМ. Содержание кобальта и никеля на его поверхности, как можно видеть, значительно превосходит среднюю объемную концентрацию, что отличает этот катализатор.

Полученные катализаторы были испытаны в процессах глубокого окисления CO и пропана (газовая смесь состава 0.2 % об. пропана, 0.7 % об. CO, 2% об. $O_2$, азот до 100%) при

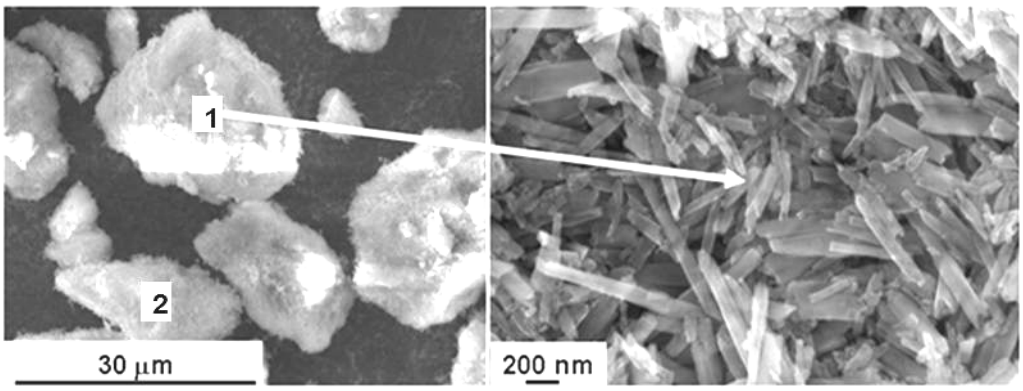



*Рис.3. Морфология поверхности катализатора (III) по данным СЭМ.*

*Табл.1. Элементный микроанализ поверхности образца (III) в точках на рис.3.*

| Точка | O | Al | Si | Co | Ni |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 9.7 | 3.1 | 2.2 | 44.1 | 40.9 |
| 2 | 26.4 | 5.9 | 5.2 | 33.3 | 29.3 |

объемной скорости 120 000 $ч^{-1}$, а также в метанировании $CO_2$ при атмосферном давлении (газовая смесь состава 3.8% об. $CO_2$, 15.2% $H_2$, ($H_2$:$CO_2$=4:1), гелий до 100%, объемная скорость 12 000 $ч^{-1}$). На рис. 4 показаны результаты испытания катализатора (III) в процессе глубокого окисления, а на рис. 5 – катализатора (I) в метанировании $CO_2$.

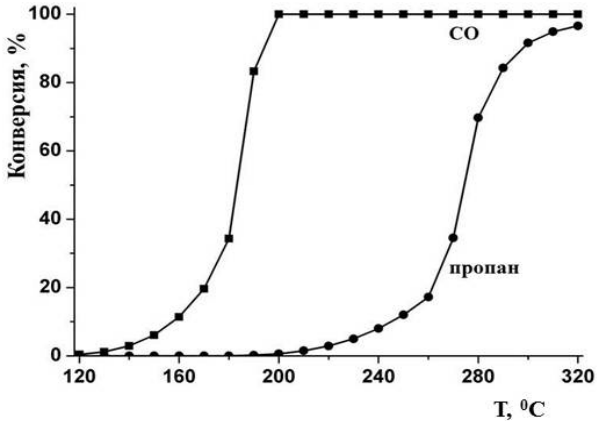



*Рис.4. Зависимости конверсий CO и пропана от температуры на катализаторе (III)*

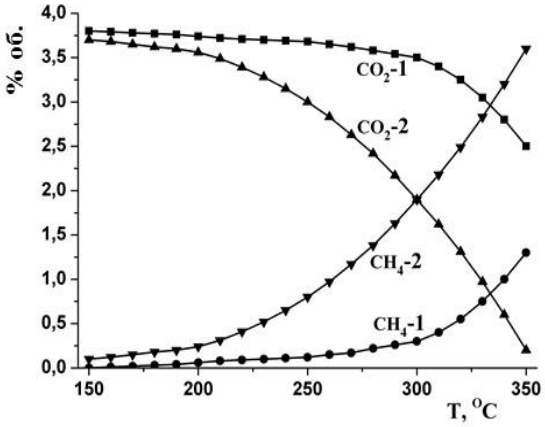



*Рис.5. Зависимости концентраций $CO_2$ и метана от температуры на катализаторе (I). 1 – исходный катализатор, 2 – восстановленный в токе водорода при 400°C в течение 1 ч*

Обращает на себя внимание резкое увеличение активности катализатора (I) в метанировании $CO_2$ после восстановления – конверсия $CO_2$ при 350°C составила более 95% при селективности по метану 100%. Ряд активности катализаторов в процессе глубокого окисления выглядит как (III) > (I) > (II), что, возможно, связано с повышенной концентрацией активных металлов на поверхности (III), а в процессе метанирования - (I)(2) ~ (II) > (III).

Таким образом, предложенная методика позволяет получать катализаторы на основе галлуазита с высокой активностью и селективностью как в процессах глубокого окисления, так и гидрирования $CO_2$.

# СД-II-14
# Селективное реакционное адсорбционное обессеривание олефинсодержащего сырья на Ni-Zn нанесенных системах

Ботин А.А.[1,2], Болдушевский Р.Э.[2], Можаев А.В.[2], Никульшин П.А.[1,2]
*1 – РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва, Россия*
*2 – АО «ВНИИ НП», Москва, Россия*
*botin-andrey@mail.ru*

С ужесточением экологических требований во всем мире и развитием новых энергетических технологий, таких, например, как топливные элементы, возрастает спрос на ультранизкосернистые топлива, производство которых требует применения технологий глубокого обессеривания.

Сложной задачей для современных процессов обессеривания является очистка бензина каталитического крекинга. Он является одним из основных компонентов современного товарного бензина, а его высокое октановое число достигается, в том числе, за счет высокого содержания олефинов. Это усложняет процесс его гидрооблагораживания, поскольку параллельно с реакциями обессеривания протекают реакции гидрирования олефинов, что приводит к снижению октанового числа гидрогенизата. Для решения этой проблемы применяются сложные и затратные технологии гидроочистки, включающие фракционирование и последующее раздельное облагораживание фракций бензина каталитического крекинга.

В связи с этим, применение процесса реактивной адсорбции является перспективным направлением для удаления сернистых соединений из бензина каталитического крекинга. Увеличение селективности сорбентов в реакциях обессеривания по отношению к реакциям гидрирования позволит создать более эффективные сорбенты, предназначенные для работы в более мягких условиях.

Процесс реактивной адсорбции сернистых соединений известен достаточно давно [1], и до недавнего времени, в первую очередь, рассматривался в качестве эффективного процесса для очистки нефтезаводских газов от сернистых примесей (сероводорода и карбонилсульфида). Однако в последние десятилетия он рассматривается для удаления сернистых соединений из углеводородных потоков различного фракционного состава, что связано с мировым переходом на ультранизкосернистые топлива, а также технологической гибкостью и удобствами адсорбционного удаления.

Наиболее хорошо изученными сорбентами для процесса реактивной адсорбции являются никель-цинковые системы, в которых никель или оксид никеля выполняет обессеривающую функцию, а оксид цинка служит для «авто-регенерации» образующегося сульфида никеля [2, 3].

Целью настоящей работы было изучение возможности управления селективностью обессеривания на биметаллических адсорбционно-каталитических Ni-Zn нанесенных системах с помощью регулирования свойств активной фазы и носителя, и их взаимодействия.

$ZnO$-$Al_2O_3$ системы были получены методом соосаждения прекурсоров с использованием различных реагентов-осадителей. $NiO/Al_2O_3$, $NiO/SiO_2$ и $NiO/ZnO$-$Al_2O_3$ адсорбционно-

каталитические системы были получены методом пропитки носителей по влагоемкости водными растворами прекурсоров.

Для приготовления адсорбционно-каталитических систем использовались носители с различными текстурными и кислотно-основными характеристиками. Кроме того, при получении образцов адсорбционно-каталитических систем регулировалась дисперсность и поверхностная концентрация частиц активной фазы.

Для установления физико-химических свойств полученных адсорбционно-каталитических систем были использованы методы $N_2$-физосорбции, термопрограммируемого восстановления водородом, рентгеноструктурного анализа, просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Процесс реактивной адсорбции сернистых соединений изучали в температурном диапазоне 300-450 °C, давлении водорода 2 МПа, диапазоне объемных скоростей подачи сырья 4-10 $ч^{-1}$. Непосредственно перед испытаниями образцы адсорбционно-каталитических систем были восстановлены при 400 °C. В качестве сырья была использована модельная смесь, содержащая 1000 ppm тиофена и 30 % мас. н-гексена для установления активности и селективности образцов.

В результате исследований было установлено влияние состава и текстурных характеристик носителя, а также дисперсности и поверхностной концентрации частиц активной фазы на активность и селективность адсорбционно-каталитических систем в реакциях обессеривания и гидрирования непредельных соединений. Определены составы и характеристики сорбентов, обеспечивающие наибольшие эффективность и селективность.

**Благодарности:** Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и ННФИ в рамках научного проекта № 20-58-56019

**Литература:**

[1] Delzer G.A., Khare G.P., Greenwood G.J. Z // AIChE Annual Meeting. Symposium on Gas Purification. 1993. Paper № 130f.
[2] Bezverkhyy I., Ryzhikov A., Gadacz G., Bellat J.-P. // Catalysis Today. 2008. V. 130. P. 199-205.
[3] Ju F., Wang M., Luan H., Du P., Tang Z., Ling H. // RSC Advances. 2018. V. 8. P. 33354-33360.

# СД-II-15
# $Pt/CeO_2$ катализаторы на основе предвосстановленного $CeO_2$ для гидрирования нитробензола в анилин

Бугрова Т.А., Филоненко А.В., Савельева А.С., Харламова Т.С., Мамонтов Г.В.
*Томский государственный университет, Томск, Россия*
*bugrova.tatiana@gmail.com*

Каталитические композиции на основе $CeO_2$ и благородных металлов являются перспективными материалами для процессов низкотемпературного окисления CO и летучих органических соединений, а также гидрирования нитроароматических соединений.

Оптимальное содержание Pt в таких катализаторах зависит от многих факторов, в частности, свойств носителя, способов и условий приготовления, что при этом оказывает влияние и на каталитические характеристики систем $Pt/CeO_2$. Благодаря усиленному взаимодействию металл-носитель использование оксида церия позволяет стабилизировать частицы Pt небольшого размера на поверхности носителя, что, в свою очередь, приводит к более высокой реакционной способности частиц металла по отношению к молекулярному кислороду или активации водорода. Однако при получении катализаторов методами пропитки и соосаждения, и использовании последующей высокотемпературной окислительной обработки происходит включение Pt в структуру $CeO_2$ с образованием твердого раствора $PtO_x$-$CeO_2$, что также влияет на каталитические свойства [1-4]. Использование предварительно восстановленного $CeO_2$ в качестве носителя способствует формированию частиц металла во время пропитки за счет окислительно-восстановительной реакции между центрами $Ce^{3+}$ и предшественником металла [5]. В этом случае сила взаимодействия металл – носитель в катализаторе выше, но в литературе данный подход обсуждается мало.

Целью настоящей работы является исследование роли предварительной обработки носителя в восстановительной атмосфере на образование активных частиц в катализаторах $Pt/CeO_2$.

В настоящей работе оксид церия был получен термическим разложением нитрата церия при 500 °C. Серию катализаторов $Pt/CeO_2$ (содержание Pt 0,5, 1 и 2 % мас.) готовили пропиткой по влагоемкости окисленного и предварительно восстановленного $CeO_2$ с использованием водного раствора $H_2PtCl_6$. Оксид церия восстанавливали до 500 °C в потоке газовой смеси 10 % об. $H_2$/Ar. Все пропитанные образцы сушили при 120 °C, а затем восстанавливали при 300 °C. Структура и состояние Pt и $CeO_2$ исследованы методами низкотемпературной сорбции $N_2$, РФА, спектроскопии КР, УФ-видимой спектроскопии диффузного отражения и ТПВ-$H_2$. Активность приготовленных катализаторов была исследована в реакции гидрировании нитробензола до анилина.

Ранее было показано, что различные виды предварительной обработки катализаторов позволяют контролировать размер частиц Pt и состояние частиц Pt на поверхности оксида церия [6]. Результаты РФА, спектроскопии КР, УФ-видимой СДО и ТПВ-$H_2$ показывают, что прямая восстановительная обработка катализаторов, высушенных при 120 °C, способствует

образованию частиц Pt (2-5 нм), которые активны в гидрировании нитробензола в анилин, причем селективность зависит от размера частиц Pt. Согласно результатам ТПВ, использование предварительно восстановленного $CeO_2$ приводит к образованию металлических частиц Pt и/или частичному восстановлению $Pt^{4+}$ до $Pt^{2+}$ на стадии синтеза.

Таким образом, предварительная восстановительная обработка носителя позволяет контролировать размер и состояние частиц Pt на поверхности оксида церия и получить катализатор $Pt/CeO_2$ активный в гидрировании нитробензола. Различные виды предварительной обработки катализатора и носителя играют важную роль в образовании частиц Pt в катализаторах $Pt/CeO_2$ реакционноспособных в процессах гидрирования нитроароматических соединений.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект Стабильность № 20-33-70122.

**Литература:**

[1] Hong X., Sun Y. // Catalysis Letters. 2016. T. 146. C. 2001-2008.
[2] Franco P., Martino M., Palma V., Scarpellini A., De Marco I. // International Journal of Hydrogen Energy. 2018. T. 43. C. 19965-19975.
[3] Abid M., Touroude R. // Catalysis letters. 2000. T. 69. C. 139-144.
[4] Gao Y., Wang W., Chang S., Huang W. // ChemCatChem. 2013. T. 5. C. 3610-3620.
[5] Grabchenko M., Mamontov G., Zaikovskii V., La Parola V., Liotta L., Vodyankina O. //Applied Catalysis B: Environmental. 2020. T. 260. C. 118148.
[6] Bugrova T., Kharlamova T., Svetlichnyi V., Savel'eva A., Salaev M., Mamontov G. //Catalysis Today. 2020. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.04.039

# СД-II-16
# Синтез сложных оксидных катализаторов с использованием обработки в водных флюидах

Васютин П.Р.[1,2], Ивакин Ю.Д.[3], Гордиенко Ю.А.[2], Лагунова Е.А.[2], Шашкин Д.П.[2], Синев М.Ю.[2]
*1 – МИРЭА, 119454, пр. Вернадского, 78, Москва, Россия*
*2 – ФИЦ ХФ РАН, 119991, ул. Косыгина, 4, Москва, Россия*
*3 – МГУ, Химический факультет, Ленинские горы, 1, Москва, Россия*
*vasytinpavel@yandex.ru*

Окислительная конденсация метана (ОКМ) в $C_2$ углеводороды является привлекательным способом переработки природного газа. Ключевым этапом на пути создания промышленной технологии ОКМ является разработка эффективного и долговечного катализатора. В литературе описано большое число систем, проявляющих каталитическую активность в процессе ОКМ [1]. Все они представляют собой смешанные оксиды, как правило – непереходных металлов. К числу наиболее эффективных относятся системы, содержащие оксиды щелочноземельных (ЩЗЭ) и редкоземельных элементов (РЗЭ) [2] и их соединения с оксидами других элементов, например, титана [3], а также нанесённые на $SiO_2$ смешанные оксиды, содержащие марганец [4], в первую очередь – $NaWMn/SiO_2$ [5].

Управление реакционной способностью компонентов сложных оксидных систем в условиях традиционного термического синтеза для создания катализаторов оптимального состава и морфологии является сложной задачей. В качестве одного из перспективных методов получения каталитических систем с заданными характеристиками рассматривается обработка материалов в среде водных флюидов (ВФ) [6]. Скорость и направление превращений компонентов системы при такой обработке могут быть существенно иными, чем в условиях термического нагрева, в частности – ввиду наличия большего числа регулируемых параметров (температура, плотность и состав ВФ, использование модифицирующих добавок). В результате появляется возможность направленного и контролируемого синтеза определённых соединений и структур.

Целью данного исследования является изучение влияния условий (параметров состояния, состава флюида) на протекание процессов химического синтеза и фазообразования в сложных оксидных системах. В качестве примеров исследованы возможность селективного синтеза титанатов ЩЗЭ (Sr и Ba) на пористом оксидном носителе ($Al_2O_3$) и модифицирование системы $NaWMn/SiO_2$ и её компонентов под действием ВФ. Выявлены закономерности получения сложных оксидов различного химического и фазового состава, а также структурирования (изменения морфологии) при обработке в ВФ на различных этапах синтеза. Изучено влияние условий обработки в ВФ на каталитические свойства исследуемых систем в процессе ОКМ.

Предшественники катализаторов готовили методом пропитки коммерческих образцов $Al_2O_3$ (γ- и α-модификаций) и $SiO_2$, прошедших различную предварительную обработку, растворами (изо-$C_3H_7O)_4Ti$ и солей Sr и Ba (при синтезе титанатов ЩЗЭ), либо солей Mn и

$Na_2WO_4$. Обработку в ВФ различной плотности проводили в герметичных автоклавах при различных температурах как ниже, так и выше критической точки воды (374°C).

В ходе исследований была изучена реакционная способность оксидов и гидроксидов алюминия и титана в отношении соединений Sr и Ba под действием ВФ. Установлено, что сочетанием воздействия ВФ с термической обработкой возможен селективный синтез титанатов ЩЗЭ в системах с избытком оксида алюминия, имеющего высокую реакционную способность в отношении образования соответствующих алюминатов.

Путем варьирования условий обработки в ВФ получены образцы $SiO_2$, отличающиеся морфологией и фазовым составом. Последующее нанесение на них каталитически активных компонентов (соли Mn, $Na_2WO_4$) приводит к получению образцов, существенно различающихся каталитическими свойствами. Как следует из рисунка 1, эффективность систем существенно зависит от условий обработки в среде ВФ. При этом один из прошедших обработку образцов (рис.1, образец 2) оказался более эффективным по сравнению с образцом, приготовленным на не прошедшем обработку носителе.

Обсуждаются пути оптимизации синтеза сложных оксидных катализаторов с использованием ВФ, а также возможные механизмы воздействия ВФ на оксидные системы, приводящие к изменению их реакционной способности.

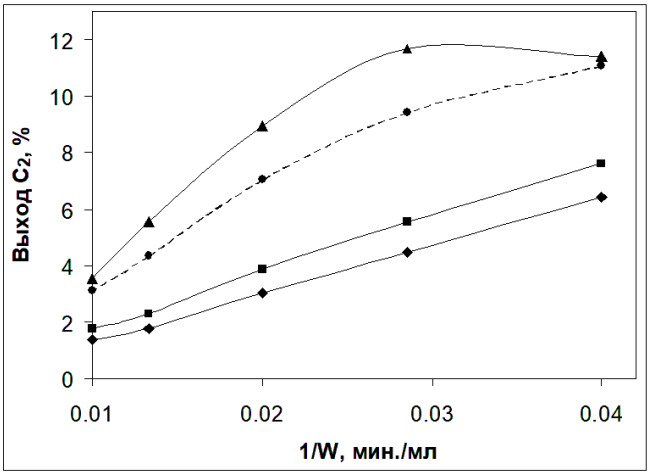



*Рис. 1. Зависимость выхода $C_2$-углеводородов от обратной объемной скорости подачи реакционной смеси (1/W); 1 – носитель не обработан в ВФ; 2-4 – носитель обработан при 380°C в ВФ плотности 0,02, 0,1 и 0,25 г/см$^3$, соответственно.*

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, Грант № 18-29-06055.

**Литература:**

[1] U. Zavyalova, M. Holena, R. Schlögl, M. Baerns. ChemCatChem, 3 (2011) 1935.
[2] М.Ю. Синев, Ю.П. Тюленин, Б.В. Розентуллер. Кинет. катал., 32 (1991) 896.
[3] D.V. Ivanov, L.A. Isupova, E.Yu. Gerasimov, L.S. Dovlitova, T.S. Glazneva, I.P. Prosvirin. Appl. Catal. A: General. 485 (2014) 10.
[4] Х.М. Миначев, Н.Я. Усачев, Ю.С. Ходаков, В.Н. Удут, П.А. Макаров. Изв. АН СССР: Сер. хим. 1987, 2124.
[5] X.P. Fang, S.B. Li, J.Z. Lin, Y.L. Chu. J. Molec. Catal. (China). 1992, 255.
[6] А.А. Галкин, В.В. Лунин. Усп. Химии, 74 (2005) 24.

## СД-II-17
## Наночастицы Pt/h-BN(O) для гидрирования $CO_2$

Волков И.Н.[1], Ковальский А.М.[1], Конопацкий А.С.[1], Евдокименко Н.Д.[1], Кустов А.Л.[1], Штанский Д.В.[1]
*1 – НИТУ «МИСиС», Москва, Россия*
*Ilia.volkov@outlook.com*

Благородные металлы хорошо известны в качестве эффективных каталитических материалов. Основным их преимуществом является широкая вариативность реакций, в которых они демонстрируют свою эффективность. Одной из важных реакций промышленности является гидрирование диоксида углерода, она встречается в ряде промышленных процессов: Фишера – Тропша, синтезе метана, метанола и др. Для повышения активности катализатора в гетерогенном катализе активная фаза распределена по поверхности носителя. Основными требованиями, предъявляемыми к носителям, являются химическая инертность, термическая стабильность и высокая удельная поверхность материала. Помимо традиционно используемых носителей катализаторов, представленных оксидными керамиками, углеродными частицами и рядом других материалов, последнее время появляются работы, показывающие возможность эффективного применения гексагонального нитрида бора. Соответственно, наиболее эффективным носителем в данном случае будет наноструктурированный h-BN, обладающий способностью формирования частиц с высокой удельной поверхностью [1; 2]. В представленной работе были получены и исследованы гетерогенные нанокатализаторы Pt/h-BN(O), а также определено влияние контролируемого окисления носителя h-BN на активность и селективность катализатора в реакции гидрирования $CO_2$.

В качестве носителя были использованы наночастицы гексагонального BN, полученные плазмохимическим синтезом и представляющие из себя изогнутые пакеты из 10-15 слоев размером 20-50 нм. Удельная поверхность этих частиц, измеренная методом БЭТ, составила 203 $м^2$/г. Для дополнительного окисления поверхности частицы выдерживались на воздухе при T=1100 °C в течение 2 мин. Наночастицы h-BN и h-BNO суспензировали в воде с помощью погружного ультразвукового генератора при комнатной температуре, затем в суспензию добавляли хлороплатиновую кислоту из расчета 4 масс. % Pt по отношению к нитриду бора. После пропитки наночастицы Pt/h-BN(O) восстанавливались в протоке водорода в течение двух часов при температуре 350 °C.

Полученные гибридные наночастицы исследовались методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, ИК- спектроскопии, ИСП-МС спектроскопии, рентенофазового анализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Было показано, что использование предварительно окисленного h-BN способствует формированию более мелких частиц Pt (рис. 1).

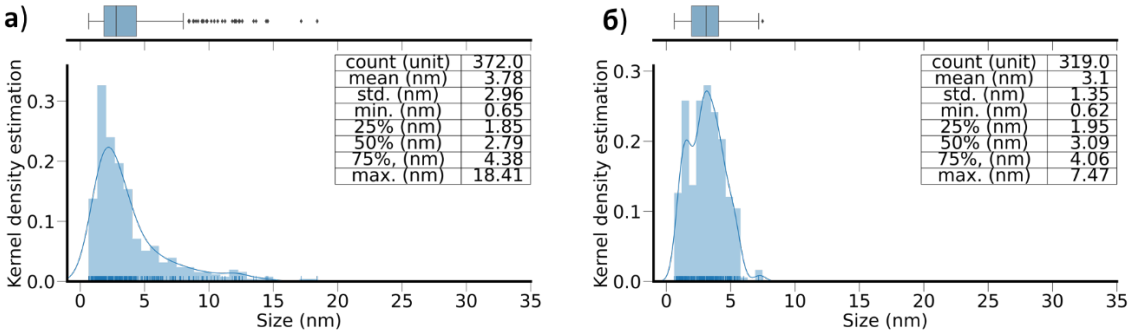



*Рис. 1. Распределение наночастиц Pt по размерам в гетерогенных катализаторах (а) Pt/h-BN и (б) Pt/h-BNO*

Каталитические исследования полученных материалов проводились в проточной каталитической установке, оснащенной прямым реактором из нержавеющей стали с неподвижным слоем катализатора. Навеска образца смешивалась с кварцем и загружалась в реактор. Перед проведением каталитических испытаний материалы активировались в токе водорода при температуре 500 °C и выдерживались 60 минут при этой температуре. Затем охлаждались в токе водорода до комнатной температуры, при потоках исходных газов – 7 мл/мин $CO_2$ и 14 мл/мин $H_2$ и давлении 30 атм. Анализ продуктов катализа проводили хроматографическими методами.

Было выявлено, что контролируемое окисление носителя h-BN повышает активность гибридных наночастиц и селективность по легким углеводородам.

**Благодарности:** Волков И. Н. благодарит за поддержку РФФИ в части каталитических исследований, проект № 20-33-90070.

**Литература:**

[1] Shtansky D.V. Fabrication and application of BN nanoparticles, nanosheets and their nanohybrids / D.V. Shtansky, K.L. Firestein, D.V. Golberg // Nanoscale. – 2018. – Vol. 10. – № 37. – P. 17477-17493.
[2] (Ni,Cu)/hexagonal BN nanohybrids – New efficient catalysts for methanol steam reforming and carbon monoxide oxidation / A.M. Kovalskii [et al.] // Chemical Engineering Journal. – 2020. – Vol. 395. – P. 125109.

## СД-II-18

# Влияние состава и морфологии НЧ $CuO_x$, полученных ИЛА в растворе $H_2O_2$, на каталитическое и фотокаталитическое разложение органических загрязнителей

Гончарова Д.А., Харламова Т.С., Светличный В.А.
*Томский государственный университет, Томск, Россия*
*dg_va@list.ru*

В настоящее время антропогенное загрязнение вод различными неорганическими и органическими соединениями оказывает сильное негативное воздействие на человека и окружающую среду. Эффективные метода очистки сточных вод от органических соединений часто основаны на использовании адсорбционных и каталитических технологий. Использование фотокатализа позволило бы сделать такие технологии более экологичными. Наноструктуры на основе оксидов меди привлекают особое внимание из-за их окислительно-восстановительных, фотопроводящих и фотохимических свойств, а различные подходы к синтезу позволяют получать структуры с различной морфологией, составом и необходимыми поверхностными характеристиками для использования в области экологического катализа [1].

В настоящей работе изучено влияние морфологии НЧ $CuO_x$, полученных импульсной лазерной абляцией (ИЛА) меди в водном растворе перекиси водорода, на их каталитические свойства в реакции окислительного разложения и фоторазложения при облучении диодным источником света ($\lambda_{изл}$ = 375 нм) органических поллютантов на примере красителя метиленового синего (МС).

ИЛА в водном растворе перекиси водорода были получены коллоидные растворы НЧ $CuO_x$ в виде листов и цветков с длиной 100–250 нм и шириной 50–150 нм, которые обладают поликристаллической (дефектной) структурой с размером нанодоменов 2-8 нм [2]. Окислительное разложение красителя МС в присутствии перекиси водорода как окислителя было исследовано при температурах 30, 40 и 50 °C. Было показано, что окислительное разложение МС при температуре 50 °C в присутствии $H_2O_2$ без катализатора происходит очень медленно ($k_{эф}$=5,65×10$^{-4}$ мин$^{-1}$), в то время как в присутствии НЧ $CuO_x$, полученных ИЛА в растворе пероксида водорода, окисление происходит значительно эффективнее ($k_{эф}$=6,32×10$^{-2}$ мин$^{-1}$). Кроме того, НЧ $CuO_x$ показали хорошую фотокаталитическую активность в разложении МС при облучении диодным источником света.

Влияние состава и морфологии, полученных НЧ $CuO_x$ на каталитические и фотокаталитические свойства будет обсуждено, в том числе в сравнении со свойствами $CuO_x$ частиц, полученных ИЛА в других растворителях и традиционными химическими методами.

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

**Литература:**

[1] P. Deka, B.J. Borah, H. Saikia, P. Bharali, Chem. Rec. 2019, 19, 462–473.
[2] D.A. Goncharova, T.S. Kharlamova, I.N. Lapin, V.A. Svetlichnyi, Phys. Chem. C 123 (2019) 21731.

# СД-II-19
# Окислительное дегидрирование этана в этилен на смешанных оксидах MoVTeNb с модифицирующей добавкой Ce

Горбунова А.С., Бондарева В.М., Саланов А.Н., Соболев В.И.
*Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*
*gorbunova@catalysis.ru*

Этилен является наиболее крупнотоннажным продуктом нефтехимии и используется в широком спектре процессов в качестве исходного сырья. В настоящий момент основным способом получения этилена является крекинг углеводородного сырья. Этот процесс протекает при высокой температуре (850-900 °C), что обуславливает помимо энергетических затрат неизбежное образование кокса. Также отрицательным аспектом является выброс экологически неблагоприятных газов (COx и NOx). В связи с этим продолжается поиск и разработка альтернативных способов получения этилена.

Окислительное дегидрирование этана можно рассматривать как альтернативный способ, который позволяет получать этилен при более низких температурах (от 350 °C) без образования кокса. На данный момент самым перспективным катализатором этого процесса является система на основе смешанных оксидов MoVTeNb [1]. Высокая активность и селективность этой системы связывается с уникальной структурой, состоящей из орторомбической (M1) и псевдогексагональной (M2) фаз. При этом решающая роль для каталитического действия приписывается фазе M1. Структура M1 фазы сформирована плоскими сетками из соединённых по вершинам и по вершинам и рёбрам $MO_6$ (M - V,Mo) и $MO_7$ (M - Nb) полиэдров, которые, накладываясь трансляционно вдоль оси C, образуют 6-ти и 7-ми членные протяженные каналы, частично занятые Te [2]. Путем введения модифицирующих добавок, которые могут встраиваться непосредственно в структуру вместо молибдена и ванадия или стабилизироваться в каналах, можно влиять на активность и селективность MoVTeNbOx катализатора [3].

Целью настоящей работы являлось исследование влияния добавки церия на структуру и каталитические свойства смешанного оксида MoVTeNb в реакции окислительного дегидрирования этана в этилен.

Катализаторы расчетного катионного состава $Mo_1V_{0.3}Te_{0.23}Nb_{0.12}Ce_{0-0.025}$ получали как в [4] смешением водных растворов исходных соединений с последующим удалением растворителя и ступенчатой термообработкой. В качестве исходных соединений использовали парамолибдат аммония, метаванадат аммония, теллуровую кислоту, нитрат церия и оксалат ниобия ($C_2O_4^{2-}$ : Nb = 3 : 1).

В ходе работы определяли удельную поверхность, химический и фазовый состав полученных катализаторов. Также катализаторы исследовались методом СЭМ. Каталитические свойства образцов исследовали в проточной установке с on-line хроматографическим анализом компонентов реакционной смеси. Опыты проводили в трубчатом реакторе при атмосферном давлении в неподвижном слое катализатора (фракция

0,25–1,0 мм). Исходная реакционная смесь имела состав $C_2H_6 : O_2 : N_2 = 10 : 10 : 80$ (в об. %), температура интервале 400-450 °C.

Удельная поверхность исследуемых образцов составляет 5-6 $м^2/г$. Рентгенофазовый анализ показал присутствие фаз M1 и M2, по мере увеличения количества модифицирующей добавки систематически уменьшается количество фазы M1 (от 92 до 56 %) и соответственно увеличивается содержание фазы M2. Определено, что введение добавки Ce в систему смешанных оксидов MoVTeNb в количестве 0,0075 Ce/Mo оказывает положительное влияние на селективность при высоких конверсиях и увеличивает выход продукта (рис. 1). Можно полагать, что внедрение церия в структуру M1 фазы меняет акцепторные свойства активных центров, влияя тем самым на прочность связи адсорбированного этилена.

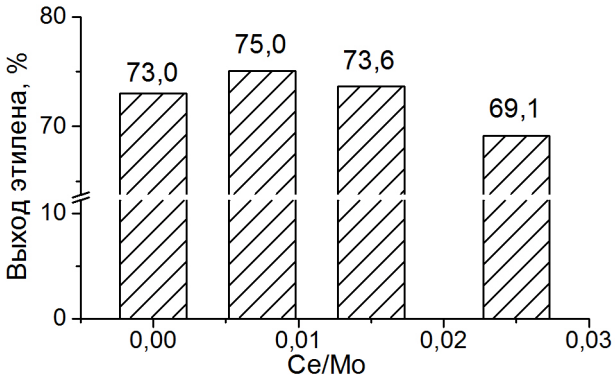



*Рис. 1. Зависимость выхода этилена от содержания церия в катализаторе*

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21- 121011390008-4)

**Литература:**

[1] Zhu X., Imtiaz Q., Donat F., Muller C. R., Li F. // Energy & Environmental Science. 2020. V.13. № 3. P. 772-804.
[2] Grasselli R. K., Buttre D.J., DeSanto Jr.P., Burrington J.D., Lugmair C.G., Volpe Jr. A.F., Weingand T. // Catalysis today. 2004. V.91. P. 251-258.
[3] Ищенко Е. В., Ищенко А. В., Бондарева В. М., Кардаш Т. Ю., Соболев В. И., Андрушкевич Т. В. // Кинетика и катализ. 2015. Т.56. № 6. С. 777-784.
[4] 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.

# СД-II-20
# Фотокаталитическое разложение фенолов в присутствии органо-неорганических сополимеров, содержащих полититаноксид и наночастицы Au, Ag

Саломатина Е.В., Горбунова М.С., Смирнова Л.А.
*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
*salomatina_ev@mail.ru*

В настоящее время $TiO_2$ анатазного типа рассматривается как один из эффективных и экологически чистых фотокатализаторов в реакциях разложения органических загрязнителей воды и воздуха (фенолов и др.), многих бактерий. Его уникальные свойства $TiO_2$ обусловлены протеканием в нем под действием УФ-света реакции $Ti^{4+} + e^- \rightarrow Ti^{3+}$ с квантовым выходом ~ 15-20%. Существенное повышение степени разделения зарядов по этой реакции вплоть до 50% наблюдается в органо-неорганических сополимерах, содержащих наноструктуриро-ванный полититаноксид (ПТО). Однако общим недостатком как $TiO_2$, так и сополимеров является их активация только лишь УФ-светом. Расширить рабочий диапазон длин волн таких материалов можно благодаря их легированию наночастицами (НЧ) благородных металлов.

Целью работы явилось изучение и сравнение фотокаталитических свойств диоксида титана анатазной формы и материалов, содержащих ПТО, легированный НЧ Au или Ag, в органической полимерной матрице, в реакциях фотопревращения фенола и пара-нитрофенола. При однократной загрузке всех компонентов были получены твердые оптически прозрачные сополимеры, содержащие цепи ПТО анатазного строения, самоорганизованные в кластеры с размером ~ 6 нм, равномерно распределенные в органической полимерной матрице и химически связанные с ней, а также нанокомпозиты на их основе, модифицированные НЧ Au и Ag. НЧ металлов были сформированы in situ при УФ-восстановлении прекурсоров – $HAuCl_4$ и $AgNO_3$, введенны в полимерную матрицу. Средний размер НЧ Au и Ag составил 9 и 15 нм, соответственно. Материалы сохранили уникальные оптические свойства ПТО, квантовый выход реакции $Ti^{4+} + e^- \rightarrow Ti^{3+}$ в них ~ 50 %. При исследовании сополимеров и нанокомпозитов в качестве гетерогенных фотокатализаторов в реакциях фотопревращения фенолов в водной среде было установлено, что все они проявляют высокую фотокаталитическую активность при УФ-воздействии (рис. 1). Из рисунка 1 видно, что наилучшими свойствами при этом обладают материалы, в которых ПТО модифицирован наночастицами золота. В этом случае окисление фенола происходит в ~ 2 раза быстрее, чем при использовании образца, содержащего только кластеры ПТО. Легирование полититаноксида в сополимерах НЧ Au или Ag позволило провести фоторазложение нитрофенола (НФ) и при действии видимого света (при использовании светофильтра ЖС-11, прозрачного в диапазоне длин волн 410- 800 нм). В присутствии сополимера на основе ПТО превращение НФ за 50 минут происходит на 80%; в присутствии катализаторов, легированных НЧ Ag и Au – на 94% и 88% за 12 и 22 минуты, соответственно. При повторном применении полимерных пленок в качестве фотокатализаторов наблюдается

незначительно снижение скорости фоторазложения красителей при сохранении глубины протекания реакции.

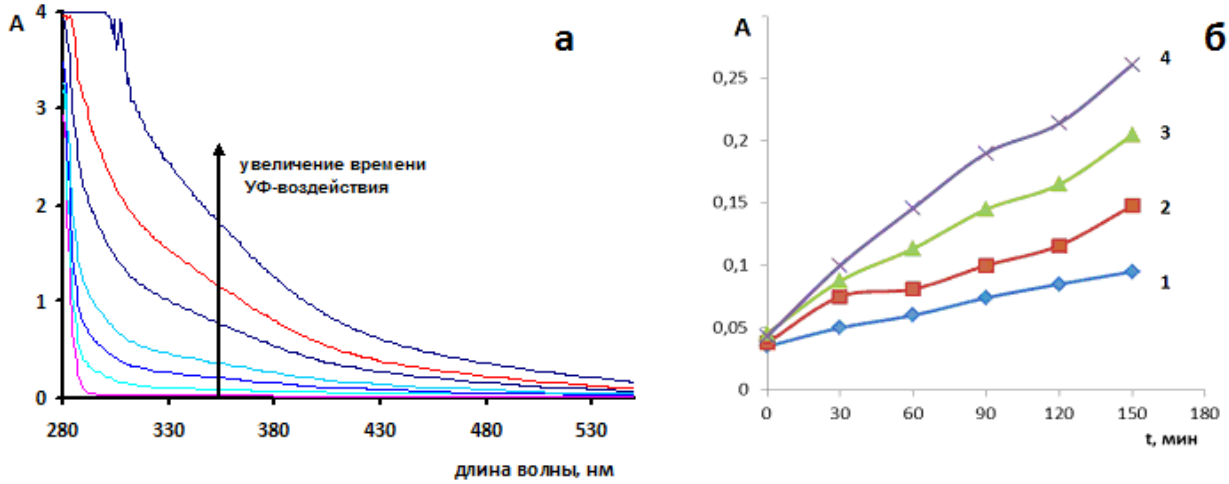



*Рис. 1. (а)Типичное изменение спектра раствора фенола при УФ-воздействии на него в присутствии образцов фотокатализаторов; (б) изменение оптической плотности водного раствора фенола на λ = 350 нм при УФ-облучении: 1 – без катализатора, 2 – в присутствии образца сополимера ПТО, 3 – в присутствии полимерного нанокомпозита, содержащего ПТО и НЧ Ag, 4 - в присутствии полимерного нанокомпозита, содержащего ПТО и НЧ Au. Исходная концентрация фенола в растворе – 0,02 мас.%.*

Таким образом, к достоинствам полученных материалов можно отнести: оптическую прозрачность в видимой области спектра более 90%, высокую дисперсность (~ 6 – 8 нм) и равномерность распределения полититаноксида анатазной структуры в объеме полимерной органической матрицы, легкий способ легирования полититаноксида высокодисперсными НЧ Au или Ag. Совокупность перечисленных факторов обусловливает свойства нанокомпозитов и перспективы их использования в качестве высокоэффективных фотокатализаторов при низких энергозатратах, необходимых для их синтеза.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук (Конкурс - МК-2021, МК-2195.2021.1.3).

# СД-II-21
# Физико-химические и каталитические свойства $ZrO_2$-носителя $CrO_x$-катализатора дегидрирования изопентана

Горелышева В.Е., Харлампиди Х.Э., Мисбахова Ф.Ф., Бочков М.А., Шинкарев А.А. (мл)
*Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия*
*gorelyshevav@gmail.com*

Каталитическое дегидрирование – это целевой метод получения непредельных углеводородов из парафинов и олефинов. Традиционно используемым для дегидрирования легких алканов катализатором является оксид хрома, нанесенный на оксид алюминия. Несмотря на высокую активность и низкую цену катализаторов на основе $CrO_x$, не прекращаются исследования, направленные на улучшение их производительности [1].

Известно, что тип носителя играет важную роль в формировании конечных свойств катализатора. Использование $ZrO_2$-носителя для оксида хрома способствует снижению общей поверхностной кислотности, повышению устойчивости к спеканию и обеспечивает более высокую активность в реакции дегидрирования по сравнению с $CrO_x$, нанесенным на $Al_2O_3$ [2]. Последнее объясняется образованием на свежем катализаторе большего числа ионов $Cr^{6+}$, восстанавливающихся до каталитически активных $Cr^{3+}$ в условиях реакции, их стабилизацией и высокой дисперсностью [3]. В свою очередь, это связано с сильным взаимодействием между $CrO_x$-катализатором и $ZrO_2$-носителем, а также наличием на поверхности $ZrO_2$ анионных вакансий, возникающих в результате частичного удаления решеточного кислорода при обработке в восстановительной среде [4, 5]. Считается, что эти кислородные вакансии и координационно ненасыщенные ионы $Zr^{4+}$ в решетке $ZrO_2$ образуют каталитические центры для реакции дегидрирования, обеспечивая таким образом активность самого носителя [6, 7].

В работе были исследованы физико-химические и каталитические свойства оксида циркония. $ZrO_2$ получали путем осаждения из водного раствора оксинитрата циркония (IV). Из полученного оксигидроксида циркония было приготовлено три серии образцов путем их термообработки при 300 °C, 550 °C и 800 °C. Температуры 300 °C и 800 °C были выбраны, поскольку данные условия обеспечивают получение образцов существенно различающихся по структуре и текстуре (Таблица 1), что позволяет оценить влияние размера кристаллитов, фазового состава и площади поверхности носителя на его каталитическую активность. Для оценки влияния поверхностных дефектов $ZrO_2$ на его активность образцы дополнительно термообрабатывались при соответствующих температурах в потоке газов $H_2$ или $O_2$. Для сравнения аналогичной термообработке был подвергнут γ-$Al_2O_3$.

Таблица 1 – Структурные и текстурные свойства образцов оксида циркония ($ZrO_2^{Тетр}$ – тетрагональная модификация $ZrO_2$, $ZrO_2^{Моно}$ – моноклинная модификация $ZrO_2$).

| Образец | $ZrO_2$_300 | | $ZrO_2$_550 | | $ZrO_2$_800 | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Удельная площадь поверхности, $м^2/г$ | 265 | | 88 | | 10 | |
| Фазовый состав, % | $ZrO_2^{Тетр}$ | $ZrO_2^{Моно}$ | $ZrO_2^{Тетр}$ | $ZrO_2^{Моно}$ | $ZrO_2^{Тетр}$ | $ZrO_2^{Моно}$ |
| | 100 | 0 | 90 | 10 | 52 | 48 |
| Размер кристаллитов, нм | 1 | - | 10 | 8 | 21 | 17 |

## СД-II-21

Каталитическая активность образцов $ZrO_2$ в отношении реакции дегидрирования изопентана исследовалась на микрокаталитической установке с реактором неподвижного слоя катализатора при 550 °C, общем расходе сырья 315 $см^3 \cdot ч^{-1}$ (30 об.% изо-$C_5H_{12}$ в He), объеме катализатора – 0,3 $см^3$. Продукты реакции анализировались на газовом хроматографе, оборудованном капиллярной неполярной колонкой и пламенно-ионизационным детектором.

По результатам катализа можно сделать вывод, что предварительная активация оксида циркония при температуре реакции дегидрирования является наиболее оптимальной, так как обеспечивает наилучшие показатели активности (конверсия 26-27 % при селективности 51-53 %). Тогда как для образцов, термообработанных при 300 °C и 800 °C, конверсия и селективность составляют 20-21 %, 11-12 % и 51-54 %, 45-48 % соответственно. С одной стороны, это можно объяснить низкой удельной поверхностью и большими размерами кристаллитов для образца $ZrO_2$_800. С другой стороны, образец $ZrO_2$_300, характеризующийся наибольшей площадью поверхности и минимальным размером кристаллитов, обладает сходной, но все же меньшей активностью по сравнению с образцом $ZrO_2$_550. Очевидно, что изначально нанокристаллический диоксид циркония ($ZrO_2$_300) претерпевает фазовые превращения в условиях реакции и по площади поверхности, фазовому составу и параметрам размера кристаллитов становится близким к образцу $ZrO_2$_550. Но в силу ряда причин активация катализатора *in situ* в реакторе отрицательно сказывается на его каталитической активности.

Термообработка образцов оксида циркония в среде водорода положительно сказывается на их каталитической активности, обеспечивая более высокую селективность при том же уровне конверсии изопентана по сравнению с образцами, термообработанными на воздухе. При этом в течение цикла дегидрирования каталитическая активность образцов катализаторов после водородной термоактивации со временем падает быстрее, что, скорее всего, связано с более дефектной поверхностью. Для γ-$Al_2O_3$ подобной тенденции не наблюдается, равно, как и какой бы то ни было существенной каталитической активности – конверсия составляет 7-8 % при селективности на уровне 15 %.

Аналогичные каталитические эксперименты были проведены на образцах оксида хрома, нанесенного на оксид циркония и γ-$Al_2O_3$ в качестве сравнения. Для $Cr_2O_3$-$ZrO_2$ каталитической системы также наблюдается положительный эффект после термоактивации в восстановительной среде.

**Благодарности:** Работа выполнена в рамках государственного заказа № 075-00315-20-01.

**Литература:**

[1] Sattler J.J., Ruiz-Martinez J., … & Weckhuysen B.M. // Chemical reviews. 2014. T.114. C. 10613-10653.
[2] Cimino A., Cordischi D., ... & Valigi M. // Journal of Catalysis. 1991. T.127. C. 744-760.
[3] De Rossi S., Casaletto M.P., … & Minelli G. // Applied Catalysis A: General. 1998. T.167. C. 257-270.
[4] Zhang X., Yue Y., Gao Z. // Catalysis letters. 2002. T.83. C. 19-25.
[5] Derossi S., Ferraris G., … & Indovina V. // Journal of Catalysis. 1994. T.148. C. 36-46.
[6] Otroshchenko T., Sokolov S., … & Kondratenko E.V. // Angewandte Chemie. 2015. T.54 C. 15880-15883.
[7] Zhang Y., Zhao Y., ... & Kondratenko E.V. // Nature communications. 2018. T.9. C. 1-10.

# СД-II-22
# Каталитическая активность продуктов, полученных термолизом $[Co(NH_3)_6][Fe(CN)_6]$ в различных газовых атмосферах, в процессе гидрирования CO

Гостева А.Н., Куликова М.В., Семушина Ю.П., Чудакова М.В.
*1 – ИХТРЭМС КНЦ РАН, ул. Академгородок, д.26а, Апатиты, Мурманская обл., 184209 Россия*
*2 – ИНХС РАН, Ленинский проспект, 29, ГСП-1, Москва, 119991 Россия*
*angosteva@list.ru*

В настоящее время процессы получения синтетических жидких углеводородов и оксигенатов становятся все более актуальными. Отличительной особенностью является возможность использования практически любого вида сырья, включая природный и попутный газ, а также высокое качество получаемых продуктов: отсутствие серы, азота, ароматических углеводородов. Ключевым этапом этих процессов является синтез Фишера-Тропша – получение жидких углеводородов C5+ и оксигенатов из CO и $H_2$. Поиск каталитических систем, позволяющих вести процесс с высокой производительностью, без стадии предварительной активации, является важной задачей. Твердые продукты термолиза двойных комплексных солей (ДКС) проявляют перспективные каталитические свойства. Например, в работе [1] показано, что активная фаза продукта восстановления смеси $[Co(NH_3)_6][Fe(CN)_6]$+$Al(OH)_3$ состоит из интерметаллида CoFe и изменяет ход реакции синтеза Фишера-Тропша, в результате чего основным продуктом становятся алкены (>90 %).

В данной работе было исследовано влияние изменения состава синтез-газа ($CO:H_2$ = 1:2/1:1) на процесс гидрирования CO. Температуры прокаливаний $[Co(NH_3)_6][Fe(CN)_6]$ были определены с помощью термического анализа в аргоне. Фазовый состав каталитических композиций – интеметаллид CoFe. Определена удельная поверхность продуктов термолиза методом БЭТ.

Процесс гидрирования CO был проведен в реакторе со стационарным слоем катализатора при 2 МПа, 1000 $ч^{-1}$, 210-330°C. Установлено, что изменение состава синтез-газа приводит к значительному изменению основных показателей процесса гидрирования CO. При превращении сырья с составом $CO:H_2$ = 1:2 в исследуемом интервале температур конверсия CO достигает 98%, с селективностью по целевым продуктам 30%. В продуктах преобладает фракция углеводородов C5-C10 (до 70%). При превращении сырья с составом $CO:H_2$ = 1:1 в интервале температур 210-330°C происходит рост конверсии, однако, в основном за счет выхода побочных продуктов. При превращении сырья с составом $CO:H_2$ = 1:1 в интервале температур 210-330°C происходит рост конверсии, однако, в основном за счет выхода побочных продуктов. Селективность образования спиртов достигает 10%, которые представлены в основном этанолом. В углеводородных продуктах преобладает бензиновая фракция (до 85%).

Состав продуктов и основные показатели процесса, вероятно, зависят от состава активной фазы катализатора, которая формируется непосредственно в ходе гидрирования CO. Методом РФА установлено, что после конверсии синтез-газа состава $CO:H_2$ = 1:1 активная фаза

катализатора представляет собой смесь θ-карбида ($Fe_3C$), оксида кобальта и металлического кобальта. Увеличение содержания водорода в сырье приводит к формированию интеметаллида CoFe и карбида Хэгга ($Fe_{2,5}C$).

В ходе дальнейшей работы будет проведено исследование каталитической активности продуктов термолиза композиции $[Co(NH_3)_6][Fe(CN)_6]+Al(OH)_3$ в аргоне. Нанесение ДКС на алюмогель может привести к увеличению удельной поверхности и, следовательно, увеличению выхода полезных продуктов гидрирования.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке НИР № 0226-2019-0040 и Совета по грантам Президента Российской Федерации в рамках научного проекта МК-5323.2021.1.3.

**Литература:**

[1] Khassin A. A., Pechenyuk S. I., Domonov D. P. et al. // Chem. for Sustainable Development. 2007. V.15. P. 673–683.

## СД-II-23

# Ag катализаторы жидкофазного окисления бетулина: влияние природы носителя на размер и распределение наночастиц Ag

Григорьева А.Р.[1], Колобова Е.Н.[1], Carabineiro S.A.C.[2], Mäki-Arvela P.[3], Murzin D. Yu.[3], Пестряков А.Н.[1]

*1 – Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия*

*2 – LAQV-REQUIMTE, Department of Chemistry, NOVA School of Science and Technology, Universidade NOVA de Lisboa, Caparica, Portugal*

*3 – Johan Gadolin Process Chemistry Centre, Abo Akademi University, Turku, Finland*

*bar0710@mail.ru*

Бетулин и его оксо-производные обладают широким спектром фармакологической активности, доказанной в доклинических исследованиях, что указывает на перспективность их использования в качестве прекурсоров для создания лекарственных препаратов. Основной способ получения оксо-производных бетулина - окисление с использованием токсичных соединений хрома, марганца и т.д. Поскольку данный метод не соответствует принципам «зеленой химии», необходимо найти альтернативные методы получения оксо-производных бетулина. Один из способов решения этой проблемы - разработка новых гетерогенно-каталитических методов с использованием катализаторов на основе наночастиц серебра, позволяющих получать оксо-производные бетулина посредством его жидкофазного окисления воздухом без использования щелочных добавок и инициаторов.

Настоящая работа направлена на выявление роли природы алюминиевого носителя на средний размер и распределение наночастиц серебра, и, как следствие, на каталитическое поведение катализаторов жидкофазного окислении бетулина. Для этого серебро наносили на поверхность различных алюминиевых носителей (коммерческий γ-оксид алюминия (γ-$Al_2O_3$), бемит (AlOOH) и γ-оксид алюминия, полученный прокаливанием бемита (AlOOH_cal)) с использованием методов контролируемого осаждения с NaOH (DP) и пропитки по влагоемкости (IWI). Установлено, что полиморфная модификация оксида алюминия определяет средний размер и распределение наночастиц Ag. Исследованные материалы были разделены на три группы по активности в окислении бетулина в зависимости от носителя. Наибольшая конверсия бетулина наблюдалась для материалов с γ-$Al_2O_3$ в качестве носителя (73–83%) и имеющих средним размером наночастиц серебра в диапазоне 2,9–3,1 нм. Следующими по активности были материалы на AlOOH_cal со средним размером наночастиц Ag 2,4–2,9 нм. В этом случае конверсия бетулина составляла 42–58%. Наименее активными оказались материалы, в которых в качестве носителя использовался AlOOH и характеризующиеся размером наночастиц Ag от 3,4 до 7,6 нм. Для этих материалов конверсия бетулина составляла 24–33%. В то же время для каждой группы меньшие частицы серебра были получены методом DP с NaOH. Атмосфера предварительной обработки также влияла на средний размер наночастиц Ag и их распределение. Для материалов Ag/γ-$Al_2O_3$ и Ag/AlOOH частицы меньшего размера были получены после обработки в $H_2$, в то время как окислительная обработка была благоприятной для Ag/AlOOH_cal. Эти различия были связаны

с различным воздействием атмосферы предварительной обработки на частицы разных размеров. Также обнаружено, что при прокаливании бемита при 550 °C появляется фаза γ-$Al_2O_3$, на которой образуются более мелкие наночастицы Ag, чем на том же носителе без температурной обработки, что и объясняет более высокую активность для катализаторов, носителем которых является AlOOH_cal. Таким образом, было выявлено, что окисление бетулина, катализируемое материалами Ag/алюминиевый носитель, является структурно-чувствительной реакцией. Наибольшее число оборотов при окислении бетулина может быть достигнуто для наночастиц Ag со средним размером 2,9–3 нм [1].

Было обнаружено, что сильные кислотные центры Льюиса (ЛКЦ) на поверхности носителя катализировали побочные реакции межмолекулярной дегидратации и этерификации, что привело к несоответствию между конверсией бетулина и выходом продуктов (GCLPA). В силу этого катализаторы, в качестве носителя которых использовался γ-$Al_2O_3$, характеризовались худшими значениями GCLPA по сравнению с Ag/AlOOH, так как имели большее количество ЛКЦ.

Таблица 1. Каталитические результаты серебросодержащих катализаторов жидкофазного окисления бетулина

| | Катализатор | X (%) | GCLPA (%) | Средний размер частиц Ag (нм) | Селективность (%) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | $C_1$ | $C_2$ | $C_3$ | $C_4$ | $C_5$ |
| 1 | Ag/γ-$Al_2O_3$_dp_$pH_2$ | 83 | 77 | 3,0 | 8 | 53 | 1 | 38 | 0 |
| 2 | Ag/γ-$Al_2O_3$_dp_$pO_2$ | 19 | 88 | 11,5 | 3 | 70 | 3 | 24 | 0 |
| 3 | Ag/γ-$Al_2O_3$_iw_$pH_2$ | 75 | 60 | 2,9 | 12 | 44 | 2 | 41 | сл |
| 4 | Ag/γ-$Al_2O_3$_iw_$pO_2$ | 73 | 70 | 3,1 | 9 | 58 | 1 | 32 | 0 |
| 5 | Ag/AlOOH_dp_$pH_2$ | 31 | 91 | 3,4 | 7 | 71 | 2 | 20 | 0 |
| 6 | Ag/AlOOH_dp_$pO_2$ | 33 | 86 | 3,4 | 6 | 72 | 2 | 20 | 0 |
| 7 | Ag/AlOOH_iw_$pH_2$ | 30 | 89 | 4,6 | 6 | 74 | 2 | 18 | 0 |
| 8 | Ag/AlOOH_iw_$pO_2$ | 24 | 85 | 7,6 | 5 | 73 | 3 | 19 | 0 |
| 9 | Ag/AlOOH_cal_dp_$pH_2$ | 51 | 90 | 2,6 | 7 | 68 | 2 | 22 | сл |
| 10 | Ag/AlOOH_cal_dp_$pO_2$ | 42 | 96 | 2,3 | 7 | 70 | 2 | 20 | сл |
| 11 | Ag/AlOOH_cal_iw_$pH_2$ | 58 | 78 | 2,9 | 6 | 72 | 2 | 19 | сл |
| 12 | Ag/AlOOH_cal_iw_$pO_2$ | 44 | 78 | 2,4 | 6 | 72 | 2 | 19 | сл |

X - конверсия бетулина через 6 ч.(%); GCLPA – сходимость баланса масс (%); селективность по C1 - бетулону, C2 - бетулоновому альдегиду, C3 - бетулоновой кислоте, C4 - бетулиновому альдегиду, C5 - бетулиновой кислоте; сл - следовые значения; dp - метод контролируемого осаждения с NaOH; iw - метод пропитки по влагоемкости; pH2(pO2) - предобработка в водороде или кислороде.

**Благодарности:** Работа финансируется проектом Российского научного фонда № 18-73-00019. Программа повышения конкурентоспособности Томского политехнического университета, проект ВИУ-ИШХБМТ 197/2020 и Государственное задание Томского политехнического университета «Наука», проект FSWW-2020-0011 (Россия).

**Литература:**

[1] Grigoreva A., Kolobova E., Pakrieva E., Mäki-Arvela P., Carabineiro S.A.C., Gorbunova A., Bogdanchikova N., Murzin D.Yu., Pestryakova A. // Nanomaterials. 2021. 11. P. 469.

## СД-II-24

# Гидролиз-окисление целлюлозы в муравьиную кислоту в присутствии твердых катализаторов органических солей Mo-V-P ГПК гетерополикислот

Громов Н.В.[1,2], Медведева Т.Б.[1], Лукоянов И.А.[1,2], Тимофеева М.Н.[1,2], Пармон В.Н.[1]

*1 – ФИЦ «Институт катализа СО РАН», Новосибирск, Россия*

*2 – Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия*

*gromov@catalysis.ru*

Муравьиная кислота (МК) широко используется в фармацевтической, пищевой, химической отраслях промышленности и сельском хозяйстве (силосование кормов). Кроме того, МК – перспективный экологически чистый удобный для хранения и транспортировки источник водорода. Эффективный экологически безопасный способ получения МК – «one-pot» гидролиз-окисление растительного сырья и/или его компонентов с использованием бифункциональных катализаторов на основе гетерополикислот (ГПК) (Рис. 1) [1-4].

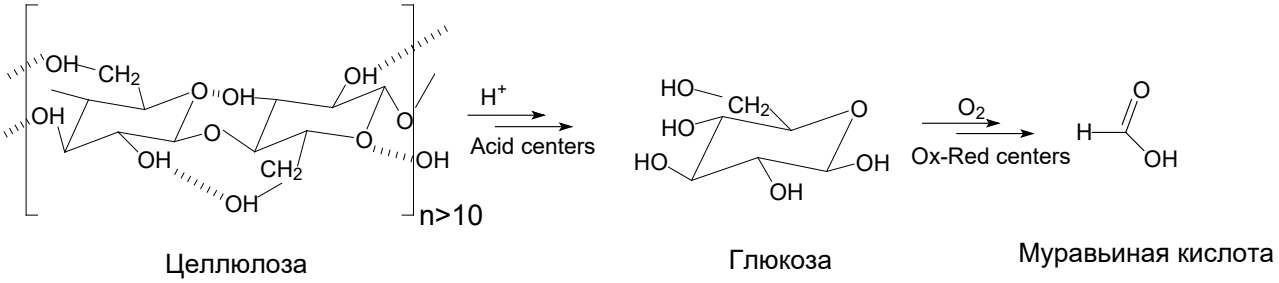



*Рис. 1. Схема гидролиза-окисления целлюлозы в муравьиную кислоту.*

Цель данной работы - создание твердых бифункциональных каталитических систем на основе органических солей Mo-V-P ГПК гетерополикислот для одностадийного процесса гидролиза-окисления целлюлозы в муравьиную кислоту.

Соли на основе имидазолия получали медленным прибавлением рассчитанного количества $[C_xH_{2x-1}MIM]Cl$ (x – 6,10 и 16) к спиртовым растворам $H_4PMo_{11}VO_{40}$ и $H_7PMo_8V_4O_{40}$. Полученная серия катализаторов была исследована комплексом физико-химических методов анализа. Удельная поверхность катализаторов составила <2м$^2$/г. Поверхностная кислотность, определенная методом массового титрования Зёренсена-де Брюина ($pH_{тнз}$), находилась в диапазоне 2.3-3.9. Согласно данным ИК спектроскопии, наблюдается зависимость положения полос, относящихся к связям Mo-O, от длины алкильной группы в составе катиона $[C_xH_{2x-1}MIM]^+$. Смещение полосы $\nu s$(Mo–Oc–Mo) возрастает с увеличением размера алкильной группы ряду: $H^+ > [C_6H_{13}MIM]^+ > [C_{10}H_{23}MIM]^+ > [C_{16}H_{33}MIM]^+$.

Каталитические испытания проводили в автоклаве высокого давления в диапазоне температур 150-180 °C, давлении воздуха 20-50 атм и массовом соотношении субстрат/катализатор равное 1/(1-0.0625). Согласно данным ВЭЖХ анализа и ЯМР спектроскопии, основным продуктом является муравьиная кислота (до 40 мол.%). В качестве побочных продуктов обнаружены уксусная и гликолевая кислоты (до 6 мол.%). Селективность образования муравьиной кислоты по водорастворимым продуктам составила 89-91%. %. Конверсия целлюлозы, определенная по анализу жидкой фракции на общий органический углерод, находилась в диапазоне 27-46%. Определены оптимальные условия процесса гидролиза-окисления целлюлозы в присутствии наиболее перспективной каталитической системы $[C_{10}MIM]_3$-PMoV – температура 170 °C, давление воздуха 50 атм и весовое

соотношении субстрат/катализатор равное 1/(1-0.125). Наблюдаемая энергия активации процесса составила 136 кДж/моль (Рис. 2). Полученная энергии активации выше энергии активации гидролиза-окисления целлюлозы (78 кДж/моль) в присутствии растворимых катализаторов ГПК, описанной в ранее опубликованной нами работе [1].

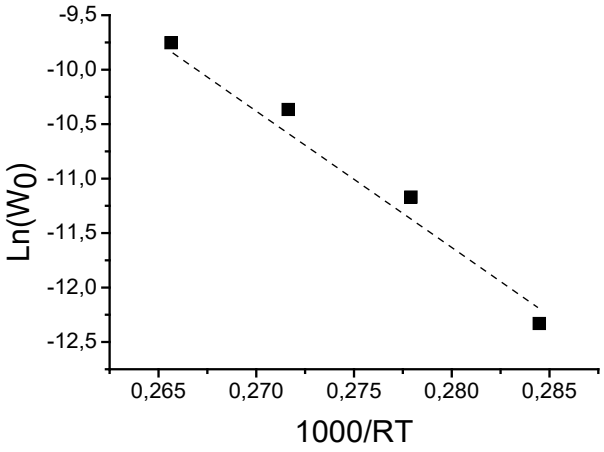



*Рис. 2. Логарифмическая зависимость начальной скорости процесса гидролиза-окисления целлюлозы от величины 1000/RT*

Также стоит отметить, что эффективность разработанной твердой каталитической системы $[C_{10}MIM]_3$-PMoV была в два раза выше по сравнению с растворимым катализатора ГПК состава $Co_{0.6}H_{3.8}PMo_{10}V_2O_{40}$ при одинаковых условиях проведения процесса (Таблица 1, строка 1 и 2). При оптимизации условий реакции гидролиза-окисления целлюлозы (170 °C, соотношение субстрат/катализатор – 1/0.125) эффективность разработанной твердой каталитической системы возрастает в 25 раз по сравнению с растворимым катализатором $Co_{0.6}H_{3.8}PMo_{10}V_2O_{40}$ (Таблица 1, строка 1 и 3).

Таблица 1. Сравнительные каталитические свойства катализаторов $[C_{10}H_{21}MIM]_3HPMo_{11}VO_{40}$ и $Co_{0,6}H_{3,8}PMo_{10}V_2O_{40}$ в процессе гидролиза-окисления целлюлозы.

| № | Катализатор | T, °C | τ, ч | [V], ммоль/л | Субстрат/V атом, ($ммоль_{глюкан}$/$моль_V$) | Целлюлоза/V акт.центр, (моль/моль) | $Y_{мк}$, % | TOF $моль_{мк}$/($моль_{[V]}$·ч) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | $Co_{0.6}H_{3.8}PMo_{10}V_2O_{40}$ | 160 | 5 | 20 | 62/20 | 3 : 1 | 65 | 0.4 |
| 2 | $[C_{10}MIM]_3$-PMoV | 160 | 7 | 0.5 | 62/4.1 | 15 : 1 | 40 | 0.9 |
| 3 | $[C_{10}MIM]_3$-PMoV | 170 | 5 | 0.5 | 62/0.5 | 124 : 1 | 40 | 9.9 |

**Благодарности:**
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (пр. 20-03-00263, 20-43-540018).

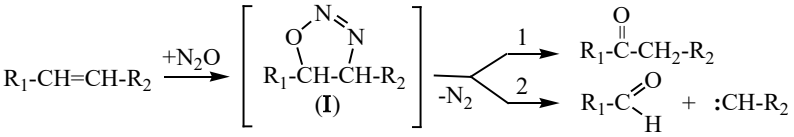
**Литература:**
[1] Gromov N.V., Taran O.P., Devidovich I.V., et. al Catalysis Today.2016. V.278. P. 74-81.
[2] Громов Н.В., Медведева Т.Б., Родикова Ю.А. и др. // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. 2018. Т.11. №1. С.56-71.
[3] Gromov N.V., Medvedeva T.B., Rodikova Yu.A., et al. RSC Advances. 2020. V.10. N48. P.28856-28864
[4] Gromov N.V., Medvedeva T.B., Sorokina K.N., et al. ACS Sustainable Chemistry & Engineering. 2020. V.8. N51. P.18947-18956.

# СД-II-25
# Селективное оксигенирование олефинов легкой фракции бензина каталитического крекинга закисью азота

Дубков К.А., Семиколенов С.В., Иванов Д.П., Харитонов А.С.
*Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*
*dubkov@catalysis.ru*

Бензины каталитического крекинга (БКК) содержат до 40 мас. % олефинов, которые снижают стабильность моторных топлив при хранении. Поэтому автомобильные бензины производят путем смешения БКК с продуктами риформинга, алкилирования, изомеризации и т.п. Для получения высокооктановых бензинов в топливо также вводят специальные октаноповышающие добавки, такие как этанол, МТБЭ и другие оксигенаты. Превращение олефинов в высокооктановые оксигенаты является одним из перспективных путей улучшения характеристик БКК.

В данной работе использован новый подход, основанный на способности закиси азота ($N_2O$) избирательно реагировать с двойными связями олефинов с селективным образованием карбонильных продуктов – преимущественно кетонов [1, 2], имеющих более высокие октановые числа. Реакция протекает по нерадикальному механизму, включающему 1,3-диполярное циклоприсоединение $N_2O$ к C=C связи:




Высокая селективность этих реакций, часто превышающая 90%, а также реализация фирмой BASF промышленных процессов, использующих $N_2O$ для получения циклических кетонов [3], открывают новые возможности для увеличения октанового числа бензинов каткрекинга и повышения их стабильности.

В настоящей работе приведены результаты жидкофазного окисления олефинов в составе промышленной легкой фракции бензина каткрекинга (ЛФБ, 47.7 мол. % олефинов, 0 мас. % кислорода, $T_{кип}$=50-70 °C). Реакцию проводили в статическом Parr-реакторе (2 л) при 200–250°C, давлении до 70 атм. и загрузке 1 л ЛФБ и 1-2 моль $N_2O$.

Из данных табл. 1 видно, что конверсия $N_2O$ возрастает с увеличением температуры и времени реакции. Одновременно растет содержание кислорода в бензине (w(O)). По данным HRGC хроматографического анализа, реакция приводит к уменьшению содержания олефинов и одновременному росту содержания оксигенатов в ЛФБ. Эти величины коррелируют с количеством прореагировавшей $N_2O$ (рис. 1).

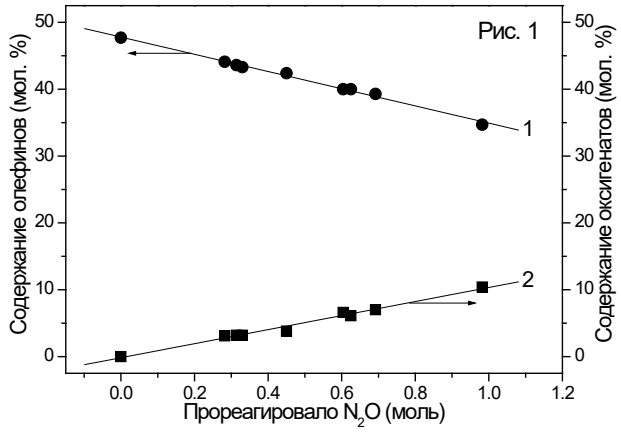
ГХ/МС анализ оксигенированных образцов бензина показал присутствие в их составе карбонильных продуктов, таких как метилэтилкетон, 2-пентанон, 3-гексанон, циклопентанон и др. ЯМР анализ подтверждает образование в ходе реакции кетонов и альдегидов. Доля альдегидов среди карбонильных продуктов не превышает 10-15 мол. %, а карбоновые кислоты, эфиры и спирты отсутствуют среди продуктов. Следовательно, аналогично

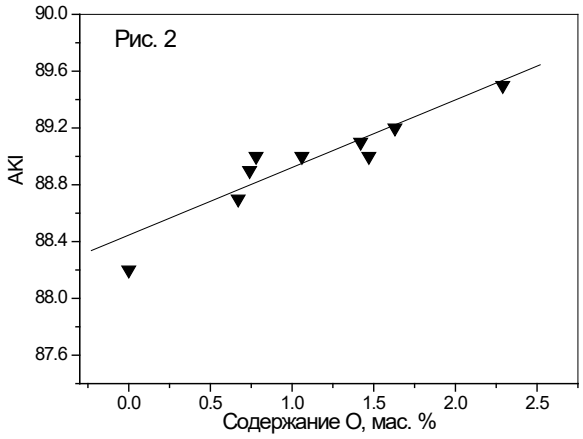
окислению индивидуальных олефинов с $N_2O$, в ходе окислительной обработки ЛФБ закисью азота образуются преимущественно кетоны.

Рост содержания кислорода в ЛФБ до 2.3 мас. % за счет окисления олефинов в карбонильные продукты ведет к примерно пропорциональному росту октанового числа AKI с 88.2 (исходная ЛФБ) до 89.5 для оксигенированных образцов ЛФБ (рис. 2).

*Таблица 1. Показатели жидкофазного оксигенирования ЛФБ закисью азота.*

| # | Образец | $N_2O$, моль | T, oC | t, ч | $X_{N2O}$, % | $X_{ол}$, % | Содерж. O, w(O), мас. % | AKI=(МОЧ+ИОЧ)/2 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | ЛФБ1 | 2 | 200 | 20 | 15.7 | 8.6 | 0.74 | 88.9 |
| 2 | ЛФБ2 | | 215 | 10 | 16.5 | 9.2 | 0.78 | 89.0 |
| 3 | ЛФБ3 | | 215 | 20 | 30.2 | 16.1 | 1.42 | 89.1 |
| 4 | ЛФБ4 | | 230 | 10 | 34.6 | 17.6 | 1.63 | 89.2 |
| 5 | ЛФБ5 | | 230 | 20 | 49.1 | 27.3 | 2.29 | 89.5 |
| 6 | ЛФБ6 | 1 | 215 | 20 | 28.2 | 7.5 | 0.67 | 88.7 |
| 7 | ЛФБ7 | | 230 | 20 | 45.0 | 11.1 | 1.06 | 89.0 |
| 8 | ЛФБ8 | | 250 | 10 | 62.5 | 16.1 | 1.47 | 89.0 |




Таким образом, в данной работе впервые показано, что окислительная обработка легкой фракции бензина каталитического крекинга закисью азота приводит к избирательному окислению олефинов в ее составе в карбонильные продукты (преимущественно кетоны), которые имеют более высокие октановые числа [4-5], что сопровождается повышением октанового числа бензина.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390055-8).

**Литература:**

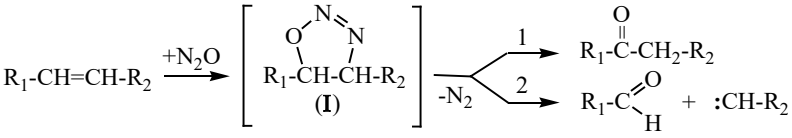
[1] Starokon E.V., Dubkov K.A., et al. // Adv. Synth. Catal., 346 (2004) 268-274.
[2] Дубков К.А., Панов Г.И., Пармон В.Н. // Успехи химии. 86(6) (2017) 510-529.
[3] https://www.chemicalonline.com/doc/basf-starts-up-a-new-production-facility-for-0001
[4] Demirbas A., Balubaid M.A., Basahel A.M., et al. // Petrol. Sci. Technol. 33(11) (2015) 1190–1197.
[5] McCormick R.L., Fioroni G., Fouts L., et al. // SAE Int. J. Fuels & Lubric., 10(2), (2017) 442-460.

# СД-II-26
# Газофазное окисление пропан-пропиленовой смеси закисью азота

Дубков К.А., Парфенов М.В., Иванов Д.П., Харитонов А.С.
*Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*
*dubkov@catalysis.ru*

Ценными продуктами нефтепереработки, в частности, процесса каталитического крекинга, являются легкие углеводородные фракции, обогащенные низшими олефинами, например, пропан-пропиленовая и бутан-бутеновая фракции. Более широкое использование этого доступного сырья для получения востребованных органических продуктов остается актуальной проблемой. Одним из перспективных путей ее решения является окислительная переработка олефинсодержащих газов в оксигенированные продукты.

В связи с этим значительный интерес представляют реакции селективного окисления олефинов разных типов закисью азота ($N_2O$) в кетоны и альдегиды [1, 2]. Их селективность часто превышает 90%, что открывает перспективный путь для синтеза разнообразных карбонильных соединений. Высокая селективность связана с нерадикальным механизмом окисления, включающим 1,3-диполярное циклоприсоединение $N_2O$ к C=C связи олефина с образованием 4,5-дигидро-[1,2,3]-оксадиазолинового интермедиата (I), который разлагается с выделением $N_2$ и образованием кетона или альдегида [1, 2]:




Возможность промышленного использования $N_2O$ и этого метода показана фирмой BASF на примере двух новых процессов получения циклопентанона и циклододеканона.

Реакции $N_2O$ с олефинами протекают как в жидкой фазе при 150-280°C [1, 2], так и в газовой фазе при 350-500°C [2-5]. Так, газофазное окисление с помощью $N_2O$ смеси бутенов в составе промышленной бутан-бутеновой фракции каткрекинга, при 350-550°C и давлении до 20 атм, ведет к образованию C2-C4 карбонильных соединений с суммарной селективностью до 90% и производительностью до 37.5 г/л·ч, а также C5 производных циклопропана [5]. Основным продуктом реакции является метилэтилкетон (селективность до 50%).

В настоящей работе представлены результаты исследования газофазного селективного окисления пропан-пропиленовой смеси (ППС) с помощью $N_2O$ [6]. В опытах использовали модельную ППС (15 мол. % пропана, 85 мол. % пропилена), аналогичную по составу промышленной пропан-пропиленовой фракции каткрекинга. Реакцию проводили в проточном реакторе (25 мл) при 350–550°C, давлении 1-7 атм. и объемном расходе реакционной смеси 25 мл/мин. Исходная смесь содержала 10 мол. % $N_2O$ и 90 мол. % ППС.

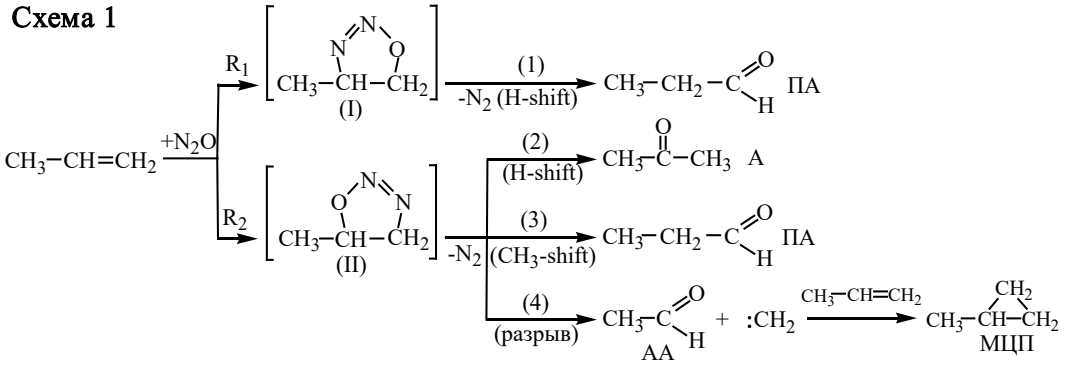
Как и при жидкофазном окислении чистого пропилена [1], его газофазное окисление в составе ППС ведет к селективному образованию C2-C3 карбонильных соединений: ацетона А (селективность ~32-40%), пропаналя ПА (~15-26%) и ацетальдегида АА (~21-37%), суммарная селективность по которым составляет более 70% (табл. 1). Кроме этого, образуется метилциклопропан МЦП (до 6%). Механизм окисления пропилена представлен на схеме 1.

При 450°С и 7 атм достигаются наиболее высокие значения конверсии пропилена ($X_П$=12.5%) и $N_2O$ ($X_{N2O}$=74.5%) при селективности по карбонильным продуктам S(O) на уровне 74.6%.

*Таблица 1. Показатели газофазного окисления ППС закисью азота.*

| № | P атм. | T °C | $X_{N2O}$ % | $X_П$ % | $R_{N2O}$, μмоль/ мл мин | Селективность, % | | | | | $S$(O) % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | А | ПА | АА | МЦП | Др. | |
| 1 | | 450 | 3.9 | 0.6 | 0.174 | 38.3 | 24.7 | 26.7 | 2.0 | 8.4 | 89.7 |
| 2 | 1 | 500 | 13.9 | 2.2 | 0.62 | 36.4 | 22.6 | 24.0 | 4.7 | 12.5 | 83.0 |
| 3 | | 550 | 42.1 | 5.9 | - | 32.5 | 14.0 | 24.1 | 2.0 | 27.4 | 70.6 |
| 4 | | 350 | 2.4 | 0.4 | 0.11 | 32.7 | 16.8 | 37.2 | 3.3 | 10.0 | 86.7 |
| 5 | 4 | 400 | 14.8 | 2.3 | 0.66 | 35.2 | 18.6 | 28.9 | 5.3 | 12.0 | 82.7 |
| 6 | | 450 | 46.4 | 7.9 | - | 33.1 | 18.3 | 21.9 | 5.0 | 21.7 | 73.3 |
| 7 | | 350 | 8.8 | 1.3 | 0.39 | 32.5 | 15.3 | 35.2 | 4.8 | 12.1 | 83.0 |
| 8 | 7 | 400 | 28.4 | 4.7 | 1.27 | 33.9 | 17.4 | 27.2 | 6.0 | 15.5 | 78.5 |
| 9 | | 450 | 74.5 | 12.5 | - | 36.8 | 16.5 | 21.3 | 6.1 | 19.2 | 74.6 |

Схема 1




Таким образом, в данной работе предложен новый метод получения С2-С3 карбонильных соединений путем газофазного селективного окисления пропилена в составе пропан-пропиленовых фракций с помощью $N_2O$. Закись азота избирательно реагирует только с двойными связями пропилена, не окисляя пропан и целевые продукты. Особенностью реакции является дополнительное образование метилциклопропана.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390055-8).

**Литература:**

[1] Starokon E.V., Dubkov K.A., et al. // Adv. Synth. Catal., 346 (2004) 268-274.
[2] Дубков К.А., Панов Г.И., Пармон В.Н. // Успехи химии. 86(6) (2017) 510-529.
[3] Староконь Е.В., Шубников К.С., et al. // Кинетика и катализ, 48(3) (2007) 397-402.
[4] Starokon E.V., Dubkov K.A., et al. // React. Kinet. Catal. Lett., 84 (2005) 383-388.
[5] Харитонов А.С., Иванов Д.П. и др. // Катализ в промышленности, 16(6) (2016) 48-56.
[6] Dubkov K.A., Parfenov M.V., et al. // Ind. Eng. Chem. Res., 59(31) (2020) 14157-14162.

## СД-II-27

# Комплекс кобальта в качестве донора водородной связи для фиксации углекислого газа в циклические карбонаты в мягких условиях

Емельянов М.А.[1], Столетова Н.В.[1], Малеев В.И.[1], Ларионов В.А.[1,2]

*1 – Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН), Москва, Россия*

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

*rewival@gmail.com*

Хорошо известный факт, что в настоящее время наблюдается повышение содержания углекислого газа ($CO_2$) в атмосфере, что, в свою очередь, приводит к изменению климата. Это обусловлено активным использованием природных ископаемых в качестве источника энергии. Одним из наиболее распространенных методов утилизации $CO_2$ в настоящее время является химическое связывание – получение коммерчески важных циклических карбонатов. В реакции раскрытия эпоксидного кольца углекислый газ выполняет роль одного из реагентов. Данная реакция является одним из зеленых методов утилизации $CO_2$. Для активации эпоксидного кольца в настоящее время разработано большое количество катализаторов, но главным их недостатком являются использование со-катализаторов (нуклеофильных компонент для раскрытия эпоксидного кольца) и жесткие условия проведения реакции: высокие температура и давление газа [1].

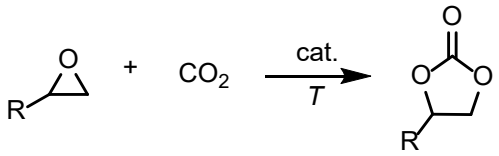



*Схема 1. Реакция циклоприсоединения $CO_2$ к эпоксидам*

Нами был разработан новый класс катализаторов – металлотемплатные хиральные ионные доноры водородных связей. Типичный представитель – октаэдрический стереохимически инертный комплекс Co(III) $\Lambda$(*R,R*)-**1** на основе основания Шиффа, полученного из (1*R*,2*R*)-циклогексан-1,2-диамина и 3,5-ди-*трет*-бутилсалицилового альдегида [2, 3]. Такого рода комплекс обладает хиральностью как на металле, так и в лигандной сфере, но сам металл не участвует в катализе, а является комплексообразователем. За счет координации аминогрупп с ионом металла, а также за счет йодид-аниона на внешней сфере в качестве противоиона, также являющегося хорошим нуклеофильным агентом, данный комплекс представляет собой бифункциональный органокатализатор. Комплекс $\Lambda$(*R*,*R*)-**1** был протестирован в реакции циклоприсоединения $CO_2$ к эпоксидам и показал хорошую каталитическую активность с селективностью >99%. Однако для протекания реакции требовались 50 атм. $CO_2$ и 50 $^oC$ [4].

Дальнейшая модификация комплекса путем замены хирального диамина на более дешевый и доступный ахиральный *о*-фенилендиамин позволила получить новый катализатор в виде смеси двух энантиомеров, также сохранивший хиральность на металле. В комплексе *PhDA*-**1** увеличивается кислотность координированной аминогруппы по сравнению с комплексом $\Lambda$(*R*,*R*)-**1**, благодаря наличию акцепторного заместителя при свободной

аминогруппе (бензольное кольцо), что повышает ее эффективность как кислоты Бренстеда/донора водородных связей, тем самым повышая каталитическую активность.

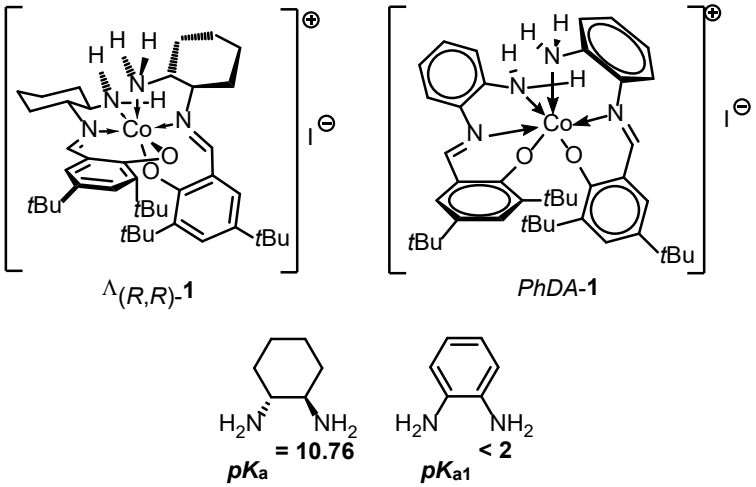



*Рис. 1. Структуры октаэдрических комплексов Co(III)*

Рацемический комплекс *PhDA*-**1** был протестирован в реакции циклоприсоединения углекислого газа к эпоксидам. Он показал высокую каталитическую активность при гораздо более мягких условиях: 25 °C и давление $CO_2$ 1 атм. (в случае летучих карбонатов реакцию проводили при 10 атм. $CO_2$), загрузка по катализатору составляла 2 моль.%. В данных условиях были выделены целевые циклические карбонаты с выходами 53-95%.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ, проект № 20-13-00155.

**Литература:**

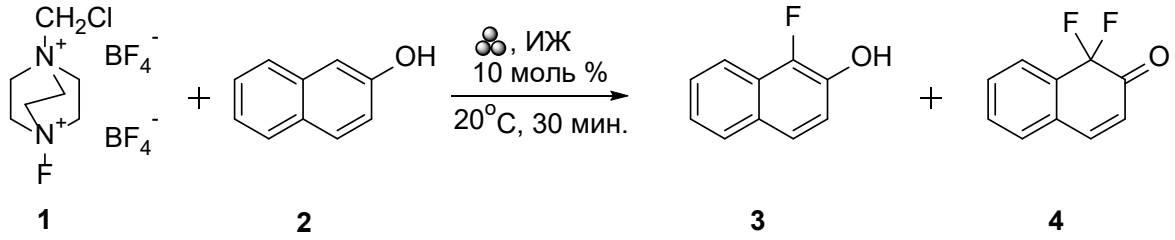
[1] North M., Pasquale R., Young C. // Green Chem. 2010. V. 12. P. 1514–1539.
[2] Belokon Y.N., Larionov V.A., Mkrtchyan A.F., Khrustalev V.N., Nijland A., Saghiyan A.S., Godovikov I.A., Peregudov A.S., Babievsky K.K., Ikonnikov N.S., Maleev V.I. // Russ. Chem. Bull. 2012. V. 61. P. 2252–2260.
[3] Cruchter T., Larionov V.A. // Coord. Chem. Rev. 2018. V. 376. P. 95–113.
[4] Rulev Y.A., Larionov V.A., Lokutova A.V., Moskalenko M.A., Lependina O.L., Maleev V.I., North M., Belokon Y.N. // ChemSusChem. 2016. V. 9. P. 216–222.
[5] Emelyanov M.A., Stoletova N.V., Lisov A.A., Medvedev M.G., Smol'yakov A.F., Maleev V.I., Larionov V.A. // J. Catal. Submitted.

# СД-II-28
# Межфазный, металлокомплексный и механоредокс-катализ в твердофазном электрофильном фторировании

Заикин П.А., Дян О.Т.
*НИОХ СО РАН, Новосибирск, Россия*
*zaikin@nioch.nsc.ru*

Фторорганические соединения имеют важное значение для развития химии лекарственных веществ, полимеров и агрохимии [1,2]. Одним из перспективных методов синтеза данного класса соединений является прямое замещение атома водорода на фтор посредством реакций электрофильного или окислительного фторирования [3]. В последние годы повышенное внимание уделяется экологическим аспектам химических процессов. Проведение реакций без растворителя позволяет повысить экологическую эффективность химических процессов. Ранее мы показали, что электрофильное фторирование активных ароматических соединений реагентом F-TEDA-$BF_4$ (**1**) может быть осуществлено в отсутствие растворителя [4].

В данной работе на примере фторирования модельных ароматических субстратов – 2-нафтола (**2**) и его производных продемонстрирована возможность использования катализаторов межфазного переноса (МФК) для увеличения скорости фторирования (Схема 1).




**1** **2** **3** **4**

*Схема 1. Фторирование 2-нафтола реагентом F-TEDA-$BF_4$*

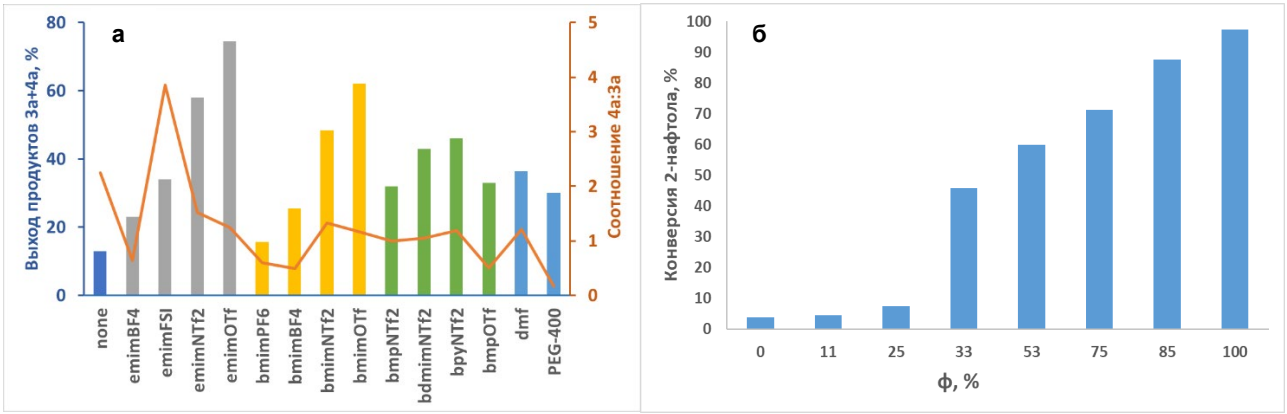



*Рис. 1. а) Влияние ионных жидкостей на выход и соотношение продуктов фторирования 2-нафтола реагентом F-TEDA-$BF_4$; б) зависимость конверсии 2-нафтола в реакции с F-TEDA-$BF_4$ от относительной влажности воздуха в смеси твердых реагентов при комнатной температуре в течение 7 суток.*

## СД-II-28

Исследовано влияние структуры катионов и анионов ионных жидкостей (ИЖ) на эффективность их использования в качестве МФК (Рис. 1а). Впервые для твердофазного фторирования ароматических соединений продемонстрировано влияние относительной влажности воздуха на скорость фторирования ароматических и СН-активных соединений в твердых смесях с фторирующим реагентом F-TEDA-$BF_4$ при комнатной температуре (Рис 1б)

Впервые продемонстрирована возможность использования механо-редокс катализа пьезоэлектриками для управления региоселективностью в реакциях механохимического фторирования на примере фторирования 4-метиланизола (**5**) в присутствии 10 моль. % титаната бария (Схема 2.)

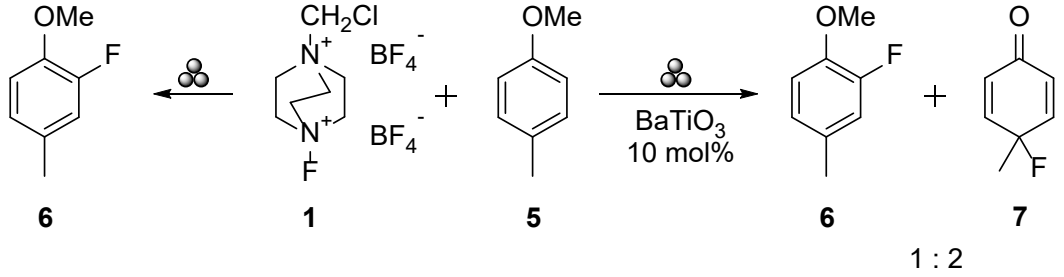



*Схема 2. Механохимическое фторирование 4-метиланизола реагентом F-TEDA-$BF_4$ в присутствии титаната бария*

Исследовано фторирование ароматических соединений, содержащих орто-направляющие группы (2-арилпиридины, 2-арилоксипиридины, 8-метилхилнолин) в присутствие соединений палладия. Показана принципиальная возможность о-С-Н-активации в отсутствие растворителя.

В докладе будут представлены результаты по изучению влияния межфазного, металлокомплексного и механо-редокс катализа на скорость и селективность фторирования органических соединений в отсутствие растворителя.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 20-03-00700.

**Литература:**

[1] K. Uneyama. Organofluorine Chemistry; Blackwell: Malden, MA, 2006.
[2] J.P. Breuger, D. Bonnet-Delpon. Bioorganic and Medicinal Chemistry of Fluorine; Wiley-VCH: Weinheim, 2008.
[3] P.A. Zaikin, G.I. Borodkin. Electrophilic and oxidative fluorination of aromatic compounds. In: Late-Stage Fluorination of Bioactive Molecules and Biologically-Relevant Substrates. Elsevier, 2019, 105-135.
[4] P.A. Zaikin et al. Solvent-Free Fluorination of Electron-Rich Aromatic Compounds with F-TEDA-BF4: Toward “Dry” Processes // Eur. J. Org. Chem., 2017 (17), 2469-2474.

## СД-II-29

# Особенности каталитической гидроконверсии продуктов пиролиза иловых осадков коммунальных очистных сооружений и их модельных смесей

Сухоруков Д.А.[1,2], Алексеева М.В.[1,2], Заикина О.О.[1], Булавченко О.А.[1,2], Казаков М.О.[1], Ревякин М.Е.[1,2], Грачев А.Н.[3,4], Kikhtyanin O.[5], Kubička D.[5], Яковлев В.А.[1,2]

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

*2 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*

*3 – ООО ЭнергоЛесПром, Казань, Россия*

*4 – Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия*

*5 – University of Chemistry and Technology Prague, Prague, Czech Republic*

*omironenko@catalysis.ru*

На сегодняшний день весьма актуальным как с фундаментальной, так и с практической точки зрения является поиск эффективных и безопасных способов утилизации иловых осадков (ИО) коммунальных очистных сооружений. В основном применяемые подходы к обращению с ИО – захоронение, сжигание, а в ряде случаев использование в качестве удобрений – имеют ограничения с точки зрения экологии и охраны окружающей среды [1]. При этом, из-за богатой углеродом органической части и, следовательно, высокого энергетического потенциала ИО могут представлять повышенный интерес для нужд топливно-энергетического сектора [2]. В частности, перспективы для получения ценных производных, в том числе биотоплив, из иловых осадков открывает термохимическая обработка за счет быстрого пиролиза как альтернативный способ обращения с таким типом отходов [3]. Процесс быстрого пиролиза позволяет выделить пиролизную жидкость (ПЖ) – сложную смесь жидких углеводородов (ароматических и алифатических), N-/O-/S-содержащих соединений и воды в результате разложения органических компонентов ИО. В свою очередь, отмеченные особенности состава ПЖ создают проблемы для ее прямого использования в качестве топлива, несмотря на высокую теплотворную способность органической составляющей (до 30-40 МДж/кг). Одним из перспективных направлений представляется интеграция вязко-жидкого пиролизного продукта в сырьевую базу нефтеперерабатывающих предприятий после предварительной гидрообработки. При этом, в отличие от пиролиза ИО стоит отметить ограниченность литературных сведений в направлении каталитической гидроконверсии ПЖ. В том числе остается мало освещенным аспект стабильности катализаторов.

В настоящей работе проведено комплексное исследование каталитической гидроконверсии модельных N-/O-/S-содержащих соединений ПЖ иловых осадков, в том числе индола, дибензотиофена (ДБТ) и смеси ненасыщенных и насыщенных свободных жирных кислот (C16-C18). Эксперименты с модельными соединениями проводились в реакторе периодического действия (автоклав) при 350 °C и начальном давлении $H_2$ 5,0-8,0 МПа (при 25 °C). В качестве растворителя использовался н-ундекан, продолжительность процесса при целевой температуре составляла 3 часа. Отдельный блок работ включал исследование процесса гидрообработки ПЖ в автоклаве при температурах 350 и 400 °C. Комплексный анализ продуктов гидроконверсии ПЖ и ее модельных смесей проводился

методами ГХ-МС, ИК-спектроскопии, SimDist, CHNS-O анализа и пр., катализаторы до и после процесса гидрообработки ПЖ изучались методами РФА, РФЭС, $H_2$-ТПВ, ПЭМВР, XANES/EXAFS и пр.

В случае гидродеазотирования модельного N-содержащего соединения индола проведено исследование влияния природы носителя ($SiO_2$, $CeO_2$, $ZrO_2$, $TiO_2$, $Al_2O_3$ и др.) на активность Mo-Ni катализаторов. Дополнительно показано, что добавление ДБТ приводит к резкому снижению конверсии индола в случае наиболее активного катализатора MoNi/γ-$Al_2O_3$ после аммонолиза. Данный эффект может быть связан с блокированием центров катализатора, активных при гидрировании и последующем гидродеазотировании индола.

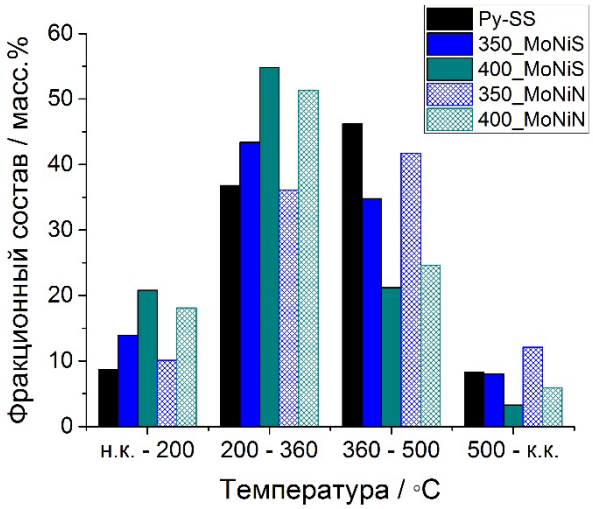



*Рис. 1. Фракционный состав ПЖ и продуктов её гидрообработки на катализаторах MoNiN/γ-$Al_2O_3$ и MoNiS/P-γ-$Al_2O_3$*

При аналогичных условиях, моделирующих реальный процесс, проведено исследование гидротермальной стабильности катализаторов. Данный аспект представляется весьма важным, поскольку вода в составе ПЖ может оказывать отрицательное влияние на каталитическую активность за счет перестройки структуры активного компонента и носителя катализатора. Обнаружено, что модификация носителя γ-$Al_2O_3$ фосфором значительно увеличивает его гидротермальную стабильность и предотвращает переход γ-$Al_2O_3$ в бёмит.

В процессе гидрообработки реального сырья (ПЖ) на катализаторах MoNiN/γ-$Al_2O_3$ и MoNiS/P-γ-$Al_2O_3$ отмечено эффективное удаление O и N из пиролизной жидкости, а также увеличение доли фракций с температурами кипения до 360 °C (Рис. 1), в особенности при температуре процесса 400 °C. При исследовании отработанных катализаторов обнаружено аккумулирование ряда металлов (Ca, Fe, Cr), в том числе за счет взаимодействия материала реактора с высоко агрессивной реакционной средой.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ) и Чешского научного фонда (GAČR) в рамках реализации совместного научного проекта (РФФИ No. 19-53-26005; GAČR No. 20-28086J).

**Литература:**

[1] Raheem A., Sikarwar V.S., He J., Dastyar W., Dionysiou D.D., Wang W., Zhao M. // Chemical Engineering Journal. 2018. V.337, P.616-641.

[2] Syed-hassan S.S.A., Wang Y., Hu S., Su S., Xiang J. // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2017. V.80, P.888-913

[3] Adhikari S., Nam H., Chakraborty J.P. Conversion of Solid Wastes to Fuels and Chemicals Through Pyrolysis, in: Bhaskar T., Pandey A., Mohan S.V., Lee D.-J., Khanal S.K. (Eds.) Waste Biorefinery, Elsevier, 2018, pp. 239-263.

## СД-II-30
## Окисление диоксида серы во фторидах натрия и кальция

Иванова М.С.[1], Вишнецкая М.В.[2], Томский К.О.[1], Зайнулин С.М.[1]
*1 – ФГАОУ ВО Политехнический институт (филиал) Северо-Восточного федерального университета имени М. К. Аммосова в г. Мирном, Россия*
*2 - ФГАОУ ВО «РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина», Москва, Россия*
*ims.06@mail.ru*

Фторсодержащие соединения широко используются в органическом синтезе как растворитель при осуществлении окислительных реакций [1-3], что связано с их способностью растворять молекулярный кислород.

В работе [4] показано, что фторсодержащие соединения образуют весьма прочные комплексы с молекулярным кислородом. Такое комплексообразование приводит к изменению электронной конфигурации молекулы дикислорода, которая отвечает уже ее синглетному состоянию, чем, возможно, и объясняются аномально сильные окислительные свойства кислорода во фторсодержащих соединениях, а также прочность связи растворенного кислорода с этими молекулами.

Ранее [5-7] нами было показано, что системы, содержащие фтор (растворы трифторуксусной кислоты (ТФК), перфтораны, трифторацетаты непереходных металлов) не только растворяют молекулярный кислород, но и активируют его при стандартных условиях. Его высокая реакционная способность показана при взаимодействии с $SO_2$, NO, $NO_2$, CO, пропиленом, этиленом, алкилароматическими соединениями и др. [8-9]. Окисление проходило через стадию образования пероксосоединений, что было доказано качественными аналитическими реакциями и спектральными методами [10].

Однако все перечисленные фторсодержащие соединения (кроме перфторанов) растворимы в воде, что затрудняет последующее разделение продуктов реакции. Поскольку остальные соединения экологически небезопасны и все они имеют немалую цену, стоило сравнить окислительную активность фторида кальция (флюорита) с уже изученными фторсодержащими системами.

В России список месторождений флюорита довольно внушителен. Самым крупным добывающим предприятием России является ОАО Ярославский горно-обогатительный комбинат (п. Ярославский, Хорольского района Приморского края), разрабатывающий Воскресенское и Пограничное месторождения флюорита.

В данной работе изучена кинетика окисления $SO_2$ дикислородом в растворах фторидов натрия и суспензиях фторида кальция. Сложность использования молекулярного кислорода в качестве окислителя в подобных реакциях заключается в его активации, так как при стандартных условиях его реакционная способность крайне низка. Из возможных интермедиатов, осуществляющих превращения, синглетная форма молекулярного кислорода $^1O_2$ была исключена [12], поскольку для ее образования требуется 112 кДж/моль. На основании квантово-химических расчетов было сделано заключение, что активация молекулярного кислорода в основном состоянии через образование такого активного

интермедиата как катион $HO_2^+$ в водных растворах TFA маловероятна. Активными интермедиатами реакции окисления различных субстратов молекулярным кислородом в среде трифторуксусной кислоты могут быть либо гидропероксидные радикалы, либо радикальные пары $CF_3COO^\bullet$ + $OOH^\bullet$ [5].

Превращения диоксида серы в суспензиях фторида кальция и растворах фторида натрия исследовали при комнатной температуре и атмосферном давлении. Эксперименты проводились с различными концентрациями солей, растворы подкисляли разбавленной HCl до pH 1.90-2.00.

При расчете количество окисленного $SO_2$ на моль фтора и на моль соли наибольшее количество $SO_2$ наблюдается у фторида кальция. Таким образом, количество вступившего в реакцию диоксида серы в суспензии $CaF_2$ превышает минимум на 28% при расчете на моль соли и на 30% при расчете на моль фтора, чем в растворах рассмотренных фторсодержащих солей натрия.

Следует подчеркнуть, что в уксусной кислоте окисление $SO_2$ при том же значении величины pH (1.8-2.00) не наблюдали, а в дифторуксусной кислоте (ДФК) количество окисленного $SO_2$ в расчете на моль кислоты было в 1.6-1.8 раза меньше, чем в ТФК той же концентрации и при том же значении величины pH; в расчете на моль фтора количества окисленного $SO_2$ практически совпали [11].

Поскольку трифторацетат натрия и фторид натрия растворимы в воде, что затрудняет последующее разделение продуктов реакции, то явным преимуществом пользуется именно фторид кальция.

К тому же, чередуя процессы насыщения $CaF_2$ кислородом воздуха и окисления диоксида серы, можно окислить практически неограниченное его количество.

**Литература:**

[1] Масоуд С.М., Акмалов Т. Р, Артюшин О. И., Бруно К., Осипов С. Н. // Известия академии наук. Серия химическая. 2017. № 9. С. 1601.
[2] Шокова Э. А., Тафеенко В. А., Ковалев В. В. // Журнал органической химии. 2020. Т. 56. № 10. С. 1605
[3] Гехман А. Е., Столяров И. П., Ершова Н. В., Моисеева Н. И., Моисеев И. И. // Кинетика и катализ. 2004. Т. 45. № 1. С. 45.
[4] Бучаченко А. Л. //Успехи химии. 1985. Т. 54. № 2. С. 195.
[5] Вишнецкая М.В., Иванова М.С., Солкан В.Н., Жидомиров Г.М., Мельников М.Я. // Журнал физической химии. 2012. Т. 86. № 5. С. 889.
[6] Вишнецкая М.В., Иванова М.С., Свичкарев О.М., Будынина Е.М., Мельников М.Я. // Журнал физической химии. 2013. Т. 87. № 5. С.742.
[7] Вишнецкая М.В., Мельников М.Я. // Журнал физической химии. 2016. Т. 90. № 9. С.1434.
[8] Вишнецкая М.В., Якимова И.Ю., Сидоренкова И.А. // Журнал физической химии. 2006. № 2. С.236.
[9] Вишнецкая М.В., Якимова И.Ю., Сидоренкова И.А. // Журнал физической химии, 2006. № 2. С.239.
[10] Скреплева И. Ю., Волошенко Г.И., Либрович Н.Б., Майоров В.Д., Вишнецкая М.В., Мельников М. Я. // Вестник Московского университетата. Серия 2. Химия. 2011. Т. 52. № 4, С.281.
[11] Вишнецкая М.В., Савицкая Ю.В., Скреплева И.Ю. // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2010. № 1. С. 32.
[12] Солкан В. Н., Жидомиров Г. М., Мельников М. Я. // Журнал химическая физика. 2010. Т. 29. № 10. С. 14.

# СД-II-31
# Наноструктурированные Ru- и Pt-содержащие катализаторы для гидродеоксигенации компонентов бионефти

Засыпалов Г.О., Боев С.С., Глотов А.П., Винокуров В.А.
*РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, Москва, Россия*
*gleb.zasypalov@mail.ru*

В последние десятилетия непищевая лигнин-целлюлозная биомасса фокусирует на себе внимание мирового научного сообщества, как экологически чистая, возобновляемая и устойчивая альтернатива ископаемой нефти для производства топлив и продуктов нефтехимии. Однако бионефть, полученная в результате быстрого пиролиза биомассы, содержит огромное число гетероатомных органических кислородсодержащих соединений таких как: низкомолекулярные спирты, простые эфиры, альдегиды, кетоны, фураны и фенолы, что накладывает серьезные ограничения для непосредственного использования бионефти в качестве топлива. Среди многих методов удаления кислорода из бионефти, наиболее эффективным считается процесс гидродеоксигенации (ГДО), в ходе которого сырьевые компоненты подвергаются гидрированию, деметоксилированию, изомеризации и, частично, крекингу [1].

Одним из перспективных вариантов проведения гидрооблагораживания бионефти является жидкофазная ГДО с использованием катализаторов на основе металлов платиновой группы (Ru, Pt), обладающих более высокой удельной активностью и стабильностью, в сравнении с традиционными каталитическими системами на основе сульфидов переходных металлов, требующие дополнительного осернения реакционной смеси [2].

Поскольку катализатор ГДО является бифункциональным, то в качестве кислотного компонента обычно выступает носитель. Большое количество работ посвящено каталитической ГДО бионефти с использованием микропористых цеолитов (HZSM-5, HY, HBeta и т.д.). Однако главным недостатком этих систем является диффузионные ограничения при сорбции молекул субстрата, размер молекул которых превышает диаметр пор носителя. Ввиду повышенной кислотности цеолитов, с высокой интенсивностью происходит образование кокса на поверхности носителя, приводящее к быстрой дезактивации катализаторов ГДО. Еще одним лимитирующим фактором использования цеолитов является их высокая стоимость по сравнению с другими алюмосиликатами.

Перспективным представляется использование в качестве носителей катализаторов ГДО соединений бионефти мезопористых природных наноструктурированных алюмосиликатов, обладающих узким распределением пор по размерам, высокой механической и термической стабильностью, а также более слабыми по сравнению с цеолитами кислотными центрами. Среди них наиболее привлекательными являются нанотрубки галлуазита (ГНТ), уникальное строение которых позволяется селективно модифицировать их поверхность и интеркалировать наночастицы активного металла во внутреннее пространство нанотрубок, снижая вероятность дезактивации катализатора водой, образующейся при ГДО бионефти в значительных количествах [3].

## СД-II-31

В работе были изучены особенности каталитической ГДО модельных смесей фенола в воде на катализаторах Ru/ГНТ и Pt/ГНТ с содержанием активного компонента – 2% масс. Активность синтезированных катализаторов в ГДО фенола исследовали в диапазоне температур 120-180°С в реакторах периодического действия (автоклавах) при давлении $H_2$ 3 МПа и мольном соотношении субстрат/Me – 200/1.

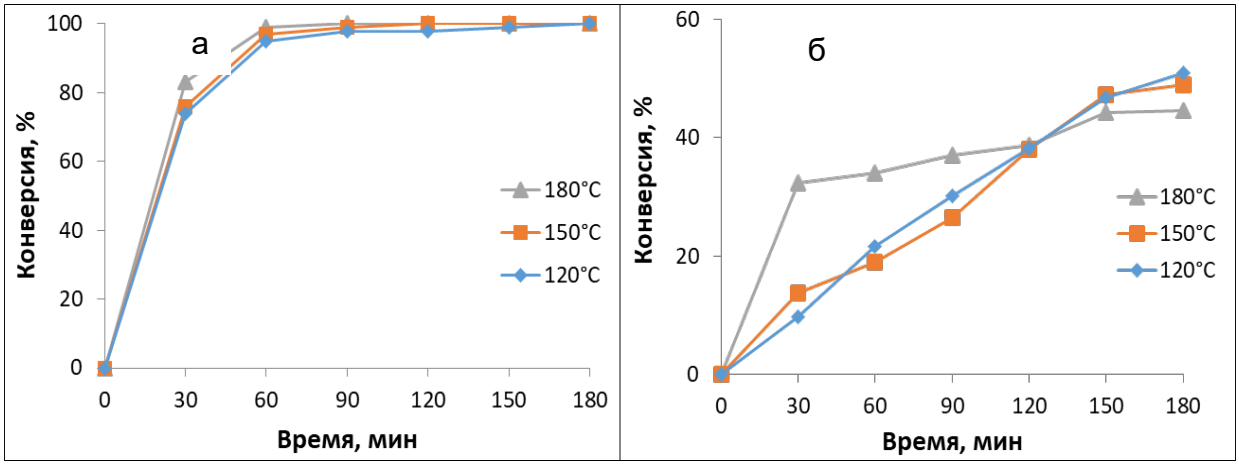



*Рис. 1. Кинетика ГДО фенола в воде на катализаторах Ru/ГНТ (а) и Pt/ГНТ (б).*

Установлено, что образцы Ru/ГНТ и Pt/ГНТ проявляют высокую удельную активность (TOF 134 $ч^{-1}$ и 114 $ч^{-1}$ соответственно). Во всем диапазоне температур процесс протекает преимущественно по маршруту прямого гидрирования с образованием циклогексанола. С повышением температуры до 180°С, как для Ru/ГНТ, так и для Pt/ГНТ, увеличивается селективность по циклогексану (18% и 4% соответственно). Неполная конверсия фенола на катализаторе Pt/ГНТ (51%) вероятно связана с переходом активного металла в оксидную форму или его вымыванием с поверхности носителя. При этом достигается высокая селективность по циклогексанолу (92%). В продуктах реакции обнаружены следы циклогексанона, что указывает на последовательность протекающих реакций при ГДО фенола. Нанотрубки галлуазита обладают умеренной кислотностью (0.5 ммоль/г), которую можно увеличить методами кислотной/щелочной обработки. Поэтому такие системы являются универсальными в зависимости от направления переработки бионефти.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 19-19-00711.

**Литература:**

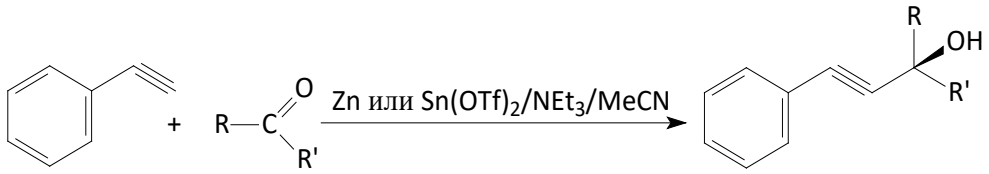
[1] Vinokurov V., Glotov A., Chudakov Ya., Stavitskaya A., Ivanov E., Gushchin P., Lvov Y., Zolotukhina A., Maximov A., Karakhanov E. // Industrial and engineering chemistry research. – 2017. – V.56. – pp. 14043-14052.
[2] Yaxuan J., Lin D., Young G., Xiaohui L., Yanqin W. // ChemSusChem. – 2019. – V.13. – pp. 4181-4198.
[3] Glotov A., Stavitskaya A., Chudakov Ya., Artemova M., Smirnova E., Demikhova N., Shabalina T., Gureev A., Vinokurov V. // Petroleum chemistry – 2018. – V.58. – pp. 1221-1226.

# СД-II-32
# Синтез ароматических ацетиленовых спиртов с использованием катализатора трифторметилсульфоната цинка и олова

Зиядуллаев О.Э., Абдурахманова С.С., Тиркашева С.С.,
Отамухамедова Г.К., Буриев Ф.Х., Аблакулов Л.К.
*Чирчикский государственный педагогический институт, Чирчик, Узбекистан*
*bulak2000@yandex.ru*

Из кетонов, содержащих фениловые и алкиловые замесители, в присутствии приготовленных катализаторов на основе $Zn(Me)_2$ и $Cu(OTf)_2$ при 0 $^oC$ в течение 48 часов с фенилацетиленом энантиоселективным алкилированием соответственно синтезированы ассимметрические ацетиленовые спирты (74-92%). В процессе использованы повышающие электрофильность кетонов сульфонамид и его производные, в качестве растворителя $CH_2Cl_2$ [1, 2]. Синтезированы ацетиленовые спирты (54-89%), содержащие два ароматических кольца, реакцией каталитического алкинилирования в присутствии каталитических систем $Sn(OTf)_2$/DBU/$CH_2Cl$ ароматических альдегидов с фенилацетиленом с участием слабого нуклеофильного основания диазобициклоундецена (DBU) и катализатора $Zn(OTf)_2/Pt_2NEt/CH_2Cl_2$ [3, 4].

Реакции синтеза ароматических ацетиленовых спиртов (**I-XI**), основанные на взаимодействия фенилацетилена с некоторыми кетонами и альдегидами, были изучены с использованием сложной каталитической системы – Zn или $Sn(OTf)_2/NEt_3$/MeCN, приготовленные на основе соли трифторметилсульфоновой кислоты с металлическим цинком или олова [5, 6].




RR'= *c*Pt (I); RR'= *c*He (II); RR'= Me*c*He (III); RR'= Me$^i$Pr*c*He (IV);
RR'= $Me_3$*bic*He (V); RR'= *c*Ad (VI), R= -Me, R'= H (VII); R= -CH=CHMe, R'= H (VIII);
R= -$_c$He, R'= H (IX); R= -Ph, R'= H (X); M= Zn или Sn.

Влияние продолжительности реакции на процесс синтеза ароматических ацетиленовых спиртов при 60° С изучено на катализаторе $Zn(OTf)_2$. Увеличение выхода продукта наблюдалось при увеличении продолжительности реакции с 60 до 300 мин, а при проведении процесса в течение 420 мин. за счет частичной олигомеризации ароматических ацетиленовых спиртов, а также образования диолов, простых эфиров выход ААС уменьшается. Кроме того, с увеличением молекулярной массы и энергии Гибсса кетонов уменьшается общая энергия и затрудняет образование ароматических ацетиленовых спиртов.

Исследовано влияние количества катализаторов и температуры на выход ароматических ацетиленовых спиртов. По результатам анализа, когда количество катализатора 8 масс.%, температура - 60$^o$ С, выход ароматических ацетиленовых спиртов достигает максимальности. При проведении процесса при 120 $^o$С, выход ароматических ацетиленовых спиртов снижается

за счет увеличения побочных продуктов. Следует отметить, что при содержании $Zn(OTf)_2$ 11 масс.% и повышении температуры от 60 до 90 $^oC$ выход ароматических ацетиленовых спирты резко увеличивается (I-12,7; II-11,8; III-12,3; IV-13,9; V-18,1 и VI-17,0%), а при $Zn(OTf)_2$ 8 масс.% выход ароматических ацетиленовых спиртов практически не меняется (I-0,7, II-1,4, IV увеличивается на -1,2, III-0,4 уменьшается, V-1,6 и VI-1,1% уменьшается). На основе эксперимантальных данных сделан вывод, что увеличение количества катализатора и температуры отрицательно влияет на выход ароматических ацетиленовых спиртов.

Реакции синтеза ароматических ацетиленовых спиртов в присутствии катализатора трифторметилсульфоната цинка проводили в толуоле, ацетонитриле и растворе толуол-ацетонитрил. Согласно полученным результатам, реакция оказалась эффективной, когда ее проводят в растворе ацетонитрила и были найдены наиболее оптимальные условия для проведения процесса. При проведении реакции при температуре 60 $^oC$ в течение 5 часов, максимальное значение выхода ароматических ацетиленовых спиртов составляет: I=86,6; II=82,0; III=78,1; IV=70,0; V=61,0 и VI=57,4%.

Реакции синтеза ароматических ацетиленовых спиртов в присутствии каталитической системы– $Sn(OTf)_2/NEt_3/MeCN$, при температуре -10 $^oC$ в течение 1 часа, максимальное значение выхода ароматических ацетиленовых спиртов составляет VII=86; VIII=84; IX=80 и X=92%.

Изучено влияние структуры молекулы альдегида и кетона, объема, разветвленности и пространственного расположения циклических радикалов, связанных с группой >C=O на выход ААС, был определен ряд реакционной активности выбранных альдегидов и кетонов, был высказано предположение о механизмах реакции этинилирования альдегидов и кетонов.

Благодаря наличию в синтезируемой молекуле ароматических ацетиленовых спиртов, нескольких активных центров – ароматического и циклического кольца, тройных связей, гидроксильной группы, подвижного водорода в гидроксильной группе, были разработаны ресурсосберегающие удобные методы синтеза биологически активных соединений.

В АО «Чиназский НПЗ» изучена биологическая активность синтезированных ароматических ацетиленовых спиртов в отношении микроорганизмов, вызывающих биокоррозию металлических устройств, оборудования и металлоконструкций нефтеперерабатывающих заводов. Исследования показали, что ароматические ацетиленовые спирты обладают высокими биоцидными свойствами, которые уничтожают микроорганизмы (86%) в нефти-водных эмульсиях и используются в качестве ингибиторов против нефтяных микроорганизмов.

**Литература:**

[1] Barry M. Trost, Andrew H. Weiss // Advanced Synthesis & Catalysis. 2009. Vol. 351. pp. 1001-1012.
[2] Otamuxamedova G.Q., Ziyadullayev O.E., Ikramov A. // International Journal of Advanced Science and Technology. 2020. 29, 11s. pp. 2503-2511.
[3] Frantz A.A., Fässler R.J., Carreira C.M. // Journal of the American Chemical Society. 2000. *122,* p 1806.
[4] Buriyev X. F., *Abdurakhmanova S.S., Ziyadullaev O.E. //* The Scientific Heritage. 2020, 47. 1. pp. 3-10.
[5] Ziyadullaev O., Buriyev F. // Sciences of Europe. 2020. 2. 51. pp. 3-10.
[6] Samatov S.B., Ziyadullaev O.E. // Österreichisches Multi Science Journal. 2020. 28. pp. 11-19.

# СД-II-33
# Разработка Pt-Ga катализаторов для дегидрирования пропана на основе иерархических силикатных материалов

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

Катализаторы $CrO_x/Al_2O_3$ (процесс Catofin, Catadiene) и $Pt\text{-}SnO_x/Al_2O_3$ (процесс Oleflex) являются основными промышленными катализаторами, используемыми для неокислительного дегидрирования парафиновых углеводородов в соответствующие олефины. Основной недостаток носителя из оксида алюминия заключается в высокой кислотности поверхности, что приводит к снижению селективности и дезактивации катализатора вследствие образования кокса. Рост рынка пропилена и вышеперечисленные факторы подтверждают необходимость разработки новых катализаторов для дегидрирования пропана. Биметаллическая композиция Pt-Ga является перспективной каталитической системой, поскольку оба компонента проявляют активность в реакции дегидрирования пропана [1]. Кроме того, добавление галлия улучшает как дисперсность частиц платины, так и стабильность каталитической системы.

Силикатный носитель MCM-41 является одним из наиболее изученных мезопористых материалов и перспективен для приготовления катализаторов дегидрирования на основе оксидов переходных металлов и/или благородных металлов [2,3]. Однако, для высокотемпературного процесса дегидрирование пропана характерно протекание реакции в диффузионной области, что требует особой структуры катализатора, которая обеспечивает эффективный перенос реагентов к активным центрам катализатора и удаление продуктов из зоны реакции. Материалы с иерархической пористой структурой могут решить эту проблему за счет сочетания транспортных широких пор (в основном, более 50 нм) и узких мезопор, обеспечивающих высокие значения удельной поверхности катализатора [4].

Настоящая работа посвящена разработке силикатного носителя с иерархической структурой на основе диатомита и MCM-41, а также разработке на их основе Pt-Ga катализаторов для дегидрирования пропана. Синтез MCM-41 проводили из силиката натрия в щелочной среде (pH 12) с использованием цетилтриметиламмония бромида (ЦТАБ) в качестве темплата. Из диатомита (ООО «Квант», Россия) были синтезированы композитные носители MCM-41/диатомит [5]. Катализаторы $Pt\text{-}Ga/SiO_2$ (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. Структура и химические свойства синтезированных материалов были изучены методами низкотемпературной адсорбции азота, СЭМ, РФА и ТПВ-$H_2$. Каталитические свойства исследовали в реакции дегидрирования пропана в стационарном слое катализатора.

Согласно результатам низкотемпературной адсорбции азота (рис 1а) и сканирующей электронной микроскопии, композит MCM-41/диатомит характеризуется иерархической пористой структурой, совмещая упорядоченную структуру MCM-41 (цилиндрические поры

диаметром 3-4 нм) и макропоры диатомита. Результаты РФА для катализаторов Pt-Ga показывают, что образцы содержат аморфный $SiO_2$ и фазу β-$Ga_2O_3$. Pt-содержащие образцы характеризуются наличием металлических частиц Pt. Методом ТПВ-$H_2$ показано, что для Pt-Ga катализаторов наблюдается совместное восстановление $PtO_x$ и оксида галлия в области температур 100-250 °C, на основании чего следует ожидать, что в восстановительной среде непосредственно в каталитическом процессе принимают участие биметаллические Pt-Ga частицы.

Каталитическую активность исследовали в реакции дегидрирования пропана при 550 °C. Согласно полученным результатам, катализаторы Pt-Ga показывают более высокую активность по сравнению с катализаторами отдельно содержащие Pt и $Ga_2O_3$ (рис. 1б), что может быть связано с синергизмом между частицами Pt и $Ga_2O_3$ в реакции дегидрирования. Катализатор Pt-Ga/MCM-диатомит демонстрирует наивысшую активность благодаря синергии Pt-Ga и более высоким значением удельной поверхности катализатора (92 $м^2/г$).

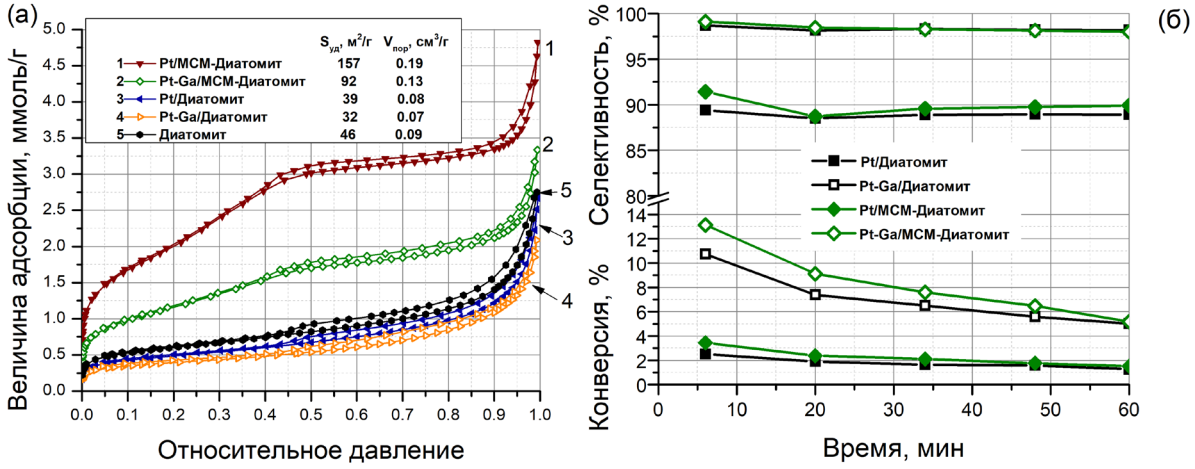



*Рис. 1. Изотермы низкотемпературной адсорбции азота полученных катализаторов (а) и каталитические свойства в реакции дегидрирования пропана (б)*

Таким образом, было показано, что синтезированный композитный носитель MCM-41/диатомит характеризуется иерархической пористой структурой. Катализаторы Pt-Ga, нанесенные на композит MCM-41/диатомит, характеризуются более высокой активностью в реакции дегидрирования пропана.

**Благодарности:** Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-43-700008 р_а

**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.
[3] Daas B.M., Ghosh S. // J. Iran. Chem. Soc. 2018. V.15. P. 987-996.
[4] Zubkov A.V., Vyshegorodtseva E.V., Bugrova T.A., Mamontov G.V. // J. Phys.: Conf. Ser. 2020. V.1611. №012040.
[5] Пат. РФ 2727393 C1 21.07.2020.

# СД-II-34
# Катализаторы и процесс снижения вязкости и гидрооблагораживания нефти на макропористых носителях

Ильясов И.Р., Киргизов А.Ю., Ламберов А.А.
*Казанский (приволжский) федеральный университет, ул. Кремлевская, 18, Казань, Россия*
*ilildar@yandex.ru*

На сегодняшний день возрастает потребность в использовании высоковязкой нефти из-за истощения запасов легких нефтей. Тяжелая нефть характеризуется высокой вязкостью, высоким содержанием серы, асфальтенов, гетероатомов и тяжелых металлов, из-за чего возникают определенные трудности при ее добыче, транспортировке и переработке. Это связано с тем, что вязкость нефти значительно увеличивается после её извлечения на поверхность, дегазации и снижения температуры до 25 °С. Это может приводить к тому, что нефть перестаёт течь. Традиционным методом снижения вязкости нефти для её транспортировки является тепловое воздействие на нефть. Но, с течением времени при уменьшении её температуры происходит увеличение вязкости нефти, что требует установки тепловых станций на определённых расстояниях по трубопроводу. Это приводит к значительным капиталовложениям и затратам энергоресурсов. Поэтому разработка технологии, позволяющей снизить вязкость нефти, непосредственно на месторождениях для дальнейшей её транспортировки на нефтеперерабатывающие заводы, является важнейшей задачей.

На основании проведённых исследований были разработаны катализаторы и технологии снижения вязкости и гидрооблагораживания нефти непосредственно на месторождении с применением данных катализаторов.

Исследования проводили с использованием нефти Ашальчинского месторождения. Данная нефть содержит: масла в количестве до 49,65 % масс; смолы - до 40,12 % масс; и асфальтены - до 10,23 % масс. Также в нефти присутствуют: сера до 3,84 % масс, ванадий до 0,016 % масс ванадия, никель до 0,0038 % масс.

Разработанные катализаторы позволяют снизить кинематическую вязкости нефти Ашальчинского месторождения с ~3000 сСт до значений менее 100 сСт. Это обусловлено деструкцией смол с значительным увеличением количества компонентов масла 10 - 17 % масс. Также наблюдается образование газовой фазы в количестве до 1,2 % масс от общей массы подаваемой нефти. Кроме того, катализаторы обеспечивают значительное снижение концентрации серы.

Дополнительно технологии и катализаторы были испытаны в процессе переработки высоковязких нефтей: Смородинского месторождения (Россия), Баклановского месторождения (Россия) и месторождения Китая.

Вязкость нефти Смородинского месторождения снижается с 5700 до 165 сСт, Баклановского месторождения - с 4513 до 21 сПз. Для нефти месторождения Китая вязкость снижается с 440000 до 13500 сПз.

# СД-II-35
# Интегрированный процесс экстракционно-каталитической обработки механически активированных образцов коры сосны

Веприкова Е.В.[1], Ионин В.А.[1], Скрипников А.М.[1,2], Казаченко А.С.[1], Таран О.П.[1,2]
*1 – Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия*
*2 – Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия*
*ionin.va@icct.krasn.ru*

Существующая проблема утилизации кородревесных отходов [1, 2]обусловливает высокую актуальность создания новых методов безотходной переработки коры сосны, которая по своему составу является ценным химическим сырьем. На данный момент из литературных источников известно также, что механическая активация растительной биомассы способствует экстракционным процессам, однако мало известно о том, как этот процесс влияет на химический состав коры сосны. Цель настоящей работы – разработка новых методов экстракционно-каталитической переработки сосновой коры на ценные экстрактивные вещества [3, 4] (смолистые и пектиновые вещества, β-ситостерин), а также наработкой и испытанием рутений-содержащих катализаторов в процессах восстановительного фракционирования остатков кородревесных отходов.

В ходе работы исследовано влияние механической активации коры сосны взрывным автогидролизом и механической обработкой в барабанной мельнице на выход и свойства смолистых, пектиновых веществ и β-ситостерина методами ИКС, 1Н-ЯМР и ГХ-МС. Изучены физико-химические свойства коры сосны после ее активации методами ИКС, РФЭС и CHNSO-анализа. Путем моделирования эксперимента и оптимизации определено, что активация коры сосны взрывным автогидролизом приводит к наибольшему увеличению выхода экстрактивных веществ. При экстракции гексаном в течение 10 часов и применение 0.5 н раствора щелочи в процессе омыления; для пектиновых веществ – использование 1% раствора соляной кислоты обеспечивается наибольший выход целевых продуктов из активированной коры сосны.

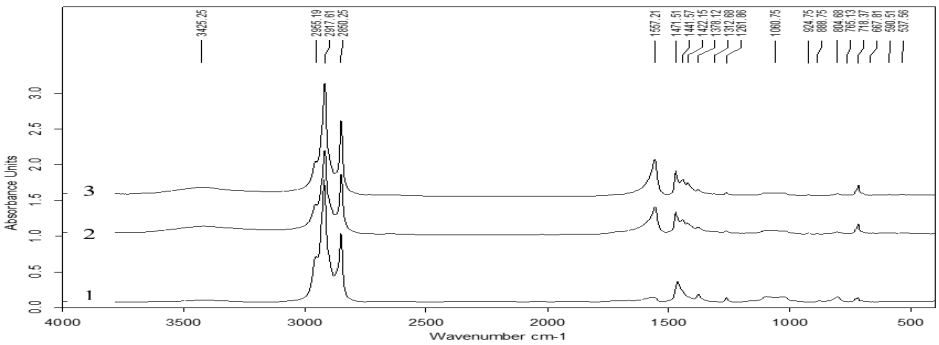



*Рис. 1. ИК-спектр в-ситостерина, выделенного из исходной коры сосны (1) и продуктов ее активации (2, 3): 2 – активация взрывным автогидролизом при следующих условиях: 120 ºС, время 30 с, давление водяного пара 1,0 МПа; 3 – активация в барабанной мельнице в течение 1ч.*

В ходе работы также производилась наработка Ru-содержащих катализаторов на углеродном носителе отличающихся кислотностью носителя и содержанием рутения, их физико-химические исследования, с последующим испытанием в процессе

восстановительного каталитического фракционирования лигноцеллюлозы коры сосны на фенолы из лигнина и холоцеллюлозу в среде этанол/вода. В результате выявлено, что присутствие катализатора в реакционной среде интенсифицирует процесс гидродеоксигенации, причем больше в присутствии катализатора, содержащего большее количество рутения. Анализ молекулярно-массового распределения показал, что в процессе гидрирования на катализаторе 1% Ru/C образуются соединения со средней молекулярной массой (Mw) 1001 г/моль и полидиперсностью 2,82. В присутствии катализатора 3% Ru/C наблюдается снижение средней молекулярной массы жидких продуктов до 855 г/моль, однако полидисперсность увеличивается до 3,75.

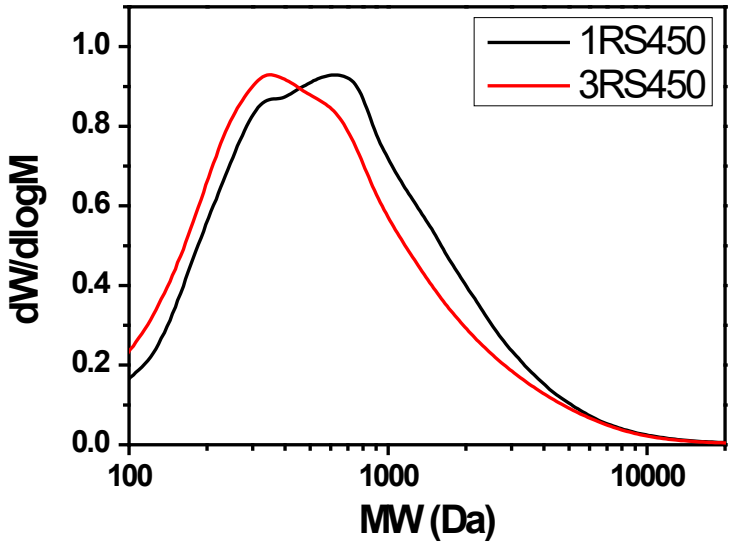



*Рис. 2. Кривые молекулярно-массового распределения жидких продуктов, полученных при гидрировании коры сосны в присутствии 1% и 3% Ru/C.*

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и ККФН (проект No 19-43-240011). Авторы выражают признательность сотрудникам ИХХТ СО РАН, задействованным в данной работе. В работе использовано оборудование Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН. Руководитель: д.х.н., проф. РАН Таран О.П.

Литература:

[1] Krasutsky, P., Birch Bark Research and Development. Natural product reports, 2007. 23: p. 919-42.
[2] Li, B., et al., Preparation and Characterization of Bark-derived Phenol Formaldehyde Foams. RSC Adv., 2016. 6.
[3] Tai, K., et al., Effect of β-sitosterol on the curcumin-loaded liposomes: Vesicle characteristics, physicochemical stability, in vitro release and bioavailability. Food Chemistry, 2019. 293: p. 92-102.
[4] Wusigale, L. Liang, and Y. Luo, Casein and pectin: Structures, interactions, and applications. Trends in Food Science & Technology, 2020.

# СД-II-36
# Синтез и фотокаталитические свойства модифицированных медью нанотрубок анодного оксида титана

Камалеев М.Ф., Гаврилин И.М., Дронов А.А., Гаврилов С.А.
*НИУ МИЭТ, Зеленоград, Россия*
*kamaleev_maks@mail.ru*

Проблемы загрязнения окружающей среды при использовании традиционных видов топлива заставляют человечество искать новые экологически чистые источники энергии и способы их получения. Одним из перспективных источников энергии может являться водород – чистый, дешёвый и доступный источник энергии. Многообещающим способом его получения является фотокаталитическое разложение воды на $H_2$ и $O_2$ под действием солнечного света. Одним из перспективных материалов для использования в качестве фотокатализатора являются нанотрубки анодного оксида титана (НТАОТ). Однако их недостатком является спектр поглощения, ограниченный УФ-областью (около 3% от всего спектра)[1].

Увеличение фотокаталитической активности НТАОТ в видимой области спектра возможно путём легирования диоксида титана атомами металлов, которые создают примесные уровни в запрещенной зоне. Одним из перспективных металлов является относительно доступная медь. Простым и экономичным способом модификации НТАОТ является пропитка растворами солей меди с последующей термической обработкой [2].

В настоящей работе массивы НТАОТ, полученные во фторидсодержащем растворе электролита, были пропитаны различными растворами солей меди с использованием УЗ-обработки. После пропитки проводили термическую обработку образцов в различных атмосферах (воздух, Ar, $H_2$)в диапазоне температур 350-450°C.

Результаты измерения фототока показали, что после модификации структуры медью и термообработки в восстановительной атмосфере, происходит смещение спектра поглощения света в видимую область. Результаты исследования фотокаталитического разложения воды демонстрируют увеличение генерации водорода на образцах, пропитанных растворами солей меди и отожжённых в восстановительной атмосфере, по сравнению с немодифицированными.

Результаты работы могут быть использованы при дальнейших исследованиях в области повышения фотокаталитической эффективности материалов на основе НТАОТ.

**Благодарности:** Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-29-23038 мк и государственного задания 2020-2022 гг. соглашение FSMR-2020-0018.

**Литература:**

[1] Лучинский Г.П. Химия титана – Г.П. Лучинский - М.: Химия. – 1971. - 474 с.
[2] Kumaravel V. Photocatalytic hydrogen production using metal doped TiO2: A review of recent advances / V. Kumaravel, S. Mathew, J. Bartlett, S.C. Pillai // Applied Catalysis B: Environmental. - 2019. - V. 244. - P. 1021-1064.

# СД-II-37
# Восстановление диоксида углерода на Fe-нанесенных на углеродный носитель катализаторах

Ким О.А.[1,2], Коклин А.Е.[1], Покусаева Я.А.[1], Богдан В.И.[1,2]
*1 – Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия*
*2 – Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*
*ssana0102@gmail.com*

Результатом интенсивного развития промышленности и использования углеродсодержащих ископаемых в качестве источника топлива стали значительные выбросы вредных парниковых газов в атмосферу, оказывающих наибольшее влияние на резкие изменения климата. Основным парниковым газом является углекислый газ, способами сокращения количеств которого активно занимаются последние десятилетия. Перспективным направлением в этой среде является разработка путей улавливания и последующей утилизации диоксида углерода (Carbon Capture, utilization and storage, CCUS). Одним из подходов к утилизации $CO_2$ является его каталитическое восстановление в различные химически ценные продукты [1-2]. Целью данной работы являлось изучение процесса восстановления $CO_2$ на Fe-нанесенных на углеродный носитель катализаторах.

В ходе работы нами был синтезирован ряд Fe и FeCr катализаторов (см. таблицу 1). Были изучены термодинамические и кинетические характеристики восстановления в диапазоне температур 200-400 °C при давлении 70-85 атм, соотношение $CO_2$:$H_2$ составляло 1:1, объемная скорость подачи реагентов 4800 $ч^{-1}$ (при н.у.)

*Табл. 1. Восстановление $CO_2$ на различных железо- и железохромовых катализаторах при 400 °C и 80-85 атм*

| Катализатор | Конверсия $CO_2$, % | Селективность, % | |
|---|---|---|---|
| | | CO | $C_xH_y$ |
| 5Fe1Cr/C | 23 | 98 | 2[a] |
| 5Fe5Cr/C | 22 | 98 | 2[a] |
| 5Fe0.25Cr/C | 20 | 89 | 11[a] |
| 20Fe1Cr/C | 19 | 72 | 28[a] |
| 5Fe0.25K/C | 19 | 73 | 27[b] |
| 20Fe1K/C[c] | 23 | 51 | 49[b] |

*[a] $CH_4$ и следовые количества $C_2$-$C_4$, [b] углеводороды $C_1$-$C_{12}$, [c] данные при 350 °C*

Установлено, что в зависимости от нанесенного металла меняется состав образующихся продуктов. Использование FeCr-катализаторов с соотношением Fe:Cr ≤ 5 приводит к образованию преимущественно монооксида углерода, использование катализатора с более высокой долей железа по отношению к хрому к дополнительному образованию легких углеводородов (до $C_7$). При использовании Fe-катализатора, промотированного калием,

образуется более обширная смесь углеводородов $C_1$-$C_{12+}$, соотношение которых подчиняется распределению Андерсона-Шульца-Флори (рис.1).

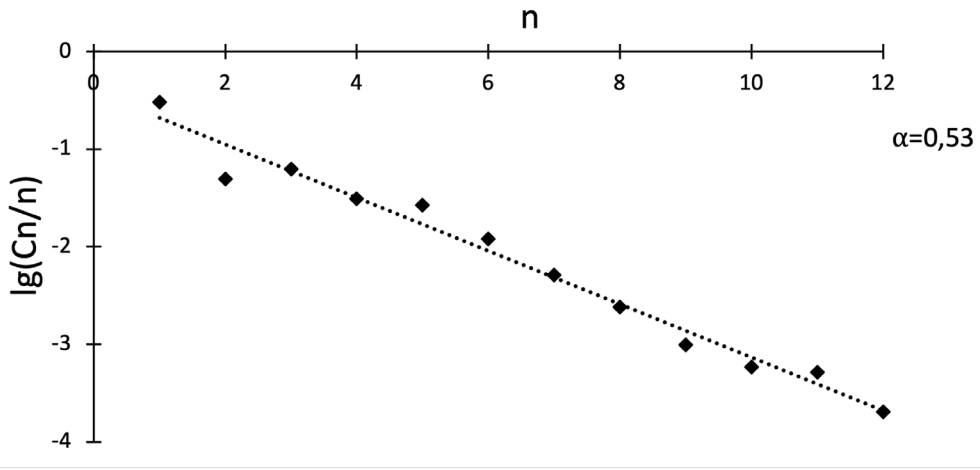



*Рис. 1. Распределение углеводородов, образующихся при гидрировании $CO_2$ на катализаторе 5Fe0.25K/C при 400 °C и 85 атм. α - фактор роста цепи.*

**Литература:**

[1] Wang W., Wang Sh., Ma X., Gong J. // Chem. Soc. Rev. 2011. V.40. P.3703–3727.
[2] Yang H., Zhang Ch., Peng G., Wang H., Li X., Zhong L., Wei W., Sun Y. // Catal. Sci. Technol. 2017. V.7. P.4580.

# СД-II-38
# Катализаторы селективного гидрирования на основе Co- содержащих СДГ

Кобзарь Е.О., Степанова Л.Н., Бельская О.Б.
*Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН, Омск, Россия*
*kbzlena@ihcp.ru*

Процесс селективного гидрирования фурфурола, получаемого при переработке возобновляемой растительной биомассы, позволяет синтезировать ряд ценных широко востребованных химических продуктов. К ним относятся фурфуриловый и тетрагидрофурфуриловый спирты, тетрагидрофурфурол, 2-метилфуран и т.д. В промышленности для данного процесса применяются медно-хромовые катализаторы. Однако их существенным недостатком является токсичность оксидов хрома, входящих в состав [1]. Разработка катализаторов на основе благородных металлов (Pt, Pd), обладающих достаточно высокой активностью в реакции, ограничивается их дороговизной [2]. В связи с этим создание активных, недорогих и экологически безопасных катализаторов с регулируемой селективностью образования различных продуктов гидрирования фурфурола является актуальной задачей.

Слоистые двойные гидроксиды (СДГ) – это неорганические соединения, структуру которых можно представить в виде катионных слоёв (содержащих разные по валентности металлы), разделённых межсловым пространством с гидратированными анионами [3]. Введение в состав слоёв СДГ катионов гидрирующих металлов (Ni, Co) позволит обеспечить их высокую дисперсность на атомном уровне, а изменение количества этих металлов может способствовать целенаправленному изменению селективности образования различных продуктов в процессе гидрирования фурфурола.

Целью данной работы было исследование влияния метода синтеза Co-содержащих катализаторов на основе СДГ (соосаждение, механохимический метод), а также соотношения Co/(Co+Mg) и $M^{II}$/Al на их активность в реакции жидкофазного гидрирования фурфурола и селективность образования разных продуктов.

Для синтеза CoAl- и MgCoAl-СДГ соосаждением водные растворы $Co(NO_3)_2$, $Mg(NO_3)_2$ и $Al(NO_3)_3$ добавляли к раствору $Na_2CO_3$ (pH=10, T = 60 °C). Синтез Mg(Co)Al-СДГ механохимическим методом осуществлялся в две стадии. На первой стадии гидроксиды металлов, взятые в рассчитанных соотношениях, подвергали механической активации в шаровой планетарной мельнице типа АГО-2. На второй стадии проводили старение образцов в дистиллированной воде. Таким образом были получены две серии катализаторов. Первая серия –двойные CoAl-СДГ с соотношением Co/Al= 2 ,3 и 4, вторая серия - тройные Co-MgAl-СДГ, в которых наряду с варьированием соотношения Co/Al также меняли соотношение Co/(Co+Mg) =0.1, 0.3 и 0.5. Фазовый состав образцов исследовали на дифрактометре D8 Advance («Bruker»). Процесс формирования фазы смешанного оксида исследовали при помощи термического анализа в диапазоне температур 0– 900 °C на приборе DTG-60 (Japan). Процесс восстановления кобальта из оксидной фазы изучали методом ТПВ на приборе

AutoChem II 2920 (Micromeritics). Исследование каталитической активности проводили на установке для жидкофазного гидрирования фурфурола при повышенном давлении. Перед реакцией образцы подвергали окислительной и восстановительной обработке при 550 °C. Реакцию проводили при температуре 90 °C, давлении 2,0 МПа и концентрации фурфурола в водном растворе 5 масс.%. Продукты реакции анализировали на газовом хроматографе с капиллярной колонкой VB-WAX и пламенно-ионизационным детектором.

По данным РФА структура образцов, полученных методом соосаждения, соответствует структуре СДГ. В образцах, синтезированных механохимическим методом, присутствуют как фаза СДГ, так и фазы исходных гидроксидов. Термограммы полученных образцов являются типичными для СДГ и содержат два пика потери массы. Однако положение и интенсивность этих пиков определяются составом и способом синтеза СДГ. Согласно результатам ТПВ, процесс восстановления Co-содержащих СДГ является сложным и многоступенчатым, свидетельствующим о присутствии разных по составу оксидов кобальта в составе окисленного катализатора.

Таблица 1. Каталитические характеристики синтезированных образцов.

| Образец | Способ синтеза | Конверсия фурфурола, % | Селективность по фурфуриловому спирту |
|---|---|---|---|
| CoAl | Механохимический | 86 | > 98% |
| CoAl | Соосаждение | 44 | |
| 0.3-CoAl | Механохимический | 21 | |
| 0.3CoAl | Соосаждение | 34 | |

Установлено, что катализаторы на основе Co-содержащих СДГ вне зависимости от их состава позволяют с высокой селективностью получать фурфуриловый спирт (Табл. 1). При этом степень превращения фурфурола зависит как от соотношения катионов в слоях, так и от способа синтеза СДГ.

**Благодарности:** Авторы выражают благодарность Василевич А.В. и Муромцеву И.В. за помощь в исследовании физико-химических свойств катализаторов.
Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и Высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011490008-3).

**Литература:**

[1] Yan K. [et al.] // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2014. №.38. P. 663–676.
[2] Sitthisa S., Resasco D.E. // Catalysis letters. 2011. T.141. №.6. P. 784–791.
[3] Forano C. [et al.] // Developments in clay science. 2013. №.5. P. 745–782.

# СД-II-39
# Синтез и исследование моно- и биметаллических катализаторов на основе алюмосиликатных нанотрубок галлуазита для получения синтетических продуктов по методу Фишера-Тропша

Мазурова К.М., Ставицкая А.В.
*РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, Москва, Россия*
*mazurovachris55@mail.ru*

В последние десятилетия широкое распространение получили исследования, связанные с заменой нефти на альтернативное сырье – природный газ, уголь и биомассу. Одним из наиболее перспективных способов использования этих видов сырья является их превращение в смесь монооксида углерода и водорода и дальнейшее получение из нее углеводородных продуктов (синтез Фишера-Тропша). Это направление становится все более конкурентноспособным для производства жидкого топлива и целей органического синтеза по сравнению с имеющимися технологиями переработки нефтепродуктов [1]. Выход фракций в зависимости от необходимого целевого продукта регулируют с использованием гетерогенных катализаторов, в качестве которых в основном используются рутениевые, кобальтовые и железные системы на основе носителей - кремнезема, глинозема, оксида титана, цеолитов, углеродных материалов [2].

Одной из основных задач совершенствования процесса является создание каталитических систем, обладающих высокой активностью и селективностью по целевым продуктам, а также стабильностью. Данный вопрос может быть решен подбором соответствующего носителя и введением промотирующего агента. Для улучшения каталитических свойств в последние годы активно изучаются нанокатализаторы, сообщается, что ограничение активной фазы изменяет диффузионное поведение и приводит к более эффективному прохождению процесса [3].

Данная работа направлена на изучение закономерностей процесса Фишера-Тропша, происходящего в наноограниченном пространстве (нанореакторе). В качестве модельного нанореактора нами предлагается использовать галлуазит – уникальный мезопористый материал природного происхождения. Минерал представляет собой многослойные нанотрубки с размером пор от 10 до 20 нм, длиной от 100 нм до 1.5 мкм. Положительно заряженная поверхность просвета галлуазита образована глиноземом, а отрицательно заряженная внешняя поверхность трубки содержит оксид кремния. Такое различие в химическом составе и электрохимическом заряде открывает возможность для селективной модификации алюмосиликатных нанотрубок и придания им необходимых свойств [4]. Месторождения галлуазита разрабатываются по всему миру, в том числе в России. Его использование в качестве носителя для активных частиц металлов (рутения, платины, палладия, железа, кобальта, меди, никеля), а также катализатора крекинга уже показали свою эффективность, как в лабораторных исследованиях, так и на производстве [5].

В ходе работы на основе мезопористых алюмосиликатных нанотрубок были синтезированы моно- и биметаллические системы с использованием рутения, кобальта и

железа. Нанореакторы получены методом пропитки вакуумной и ультразвуковой обработки, микроволнового излучения, а также синтеза лигандов (этилендиаминтетрауксусной кислоты, мочевины, ацетоназина и 1,2-бис (2-фурилметилен) гидразина) во внутреннем пространстве нанотрубок. При этом ранее о исследовании комплексообразователей в качестве стабилизирующих агентов для наночастиц металлов Фишера-Тропша ничего не известно.

Каталитические системы охарактеризованы температурно-программируемой десорбцией аммиака, $N_2$-адсорбцией, просвечивающей электронной микроскопией, рентгенофлуоресцентным и рентгеноструктурным анализами, температурно-программируемым восстановлением $H_2$, сканирующей электронной микроскопией. Оценка каталитической активности проведена на лабораторной установке синтеза Фишера-Тропша с интегральным реактором проточного типа при расходе сырья = 10 нл/ч*$г_{кат}$, соотношении $CO/H_2$ = 1/2, температуре = 210-260 °C, давлении = 1-2 МПа.

В результате изучено влияние способа получения активных наночастиц и комплексообразующих агентов на каталитические свойства моно- и биметаллических систем в синтезе Фишера-Тропша. Получены катализаторы с высокой активностью и селективностью по отношению к ценным углеводородам $C_{5+}$, содержащим мало олефинов и большое количество тяжелых фракций, с показателем роста цепи α=0.87. Сделано предположение об изменении некоторых типичных закономерностей процесса за счет его протекания в ограниченном пространстве.

Разработанные наноструктурированные катализаторы, в отличие от традиционных, позволяют максимально увеличить выход высокомолекулярных углеводородов, поэтому данное исследование может внести вклад в разработку более активных, высокоселективных и стабильных катализаторов с возможностью регулирования свойств по заданным целевым продуктам.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансировании грантом Президента Российской Федерации (номер МК-2358.2020.3)

**Литература:**

[1] Krylova A.Yu., Kulikova M.V., Lapidus A.L. Fischer-Tropsch Synthesis Catalysts For The Production Of Liquid Fuels From Various Raw Materials // Solid Fuel Chemistry. 2014. V.48. P. 230-233.
[2] Mahmoudi H., Mahmoudi M., Doustdar O., Jahangiri H., Tsolakis A., Gu S., Lech M.. A review of Fischer Tropsch synthesis process, mechanism, surface chemistry and catalyst formulation // Biofuels Eng. 2017. V.2 P. 11-31.
[3] Chen W., Lin T., Dai Y., An Y., Yu F., Zhong L. Recent advances in the in-vestigation of nanoeffects of Fischer-Tropsch catalysts // Catalysis Today. 2018. V.311. P. 8-22.
[4] Lvov Y., Wang W., Zhang L., Fakhrullin R. Halloysite Clay Nanotubes for Loading and Sustained Release of Functional Compounds // Advanced Materials. 2016. № 28. P. 1227–1250.
[5] M. Massaro, C. G. Colletti, G. Lazzara, S. Milioto, R. Noto, S. Riela. Halloysite nanotubes as support for metal-based catalysts // Journal of Materials Chemistry A. 2017. № 26.

# СД-II-40
# Катализаторы на основе пористых ароматических каркасов для гидрирования продуктов переработки лигноцеллюлозной биомассы

Макеева Д.А., Куликов Л.А.
*МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
*d-makeeva95@yandex.ru*

Пористые ароматические каркасы (Porous Aromatic Frameworks, PAF) – это класс пористых органических полимеров, состоящих из соединенных друг с другом ковалентными C–C связями ароматических колец. Данные материалы характеризуются высокими удельными площадями поверхности, устойчивыми структурами, а также выдающейся химической и механической стабильностью. Широкий спектр доступных мономеров, методов синтеза и хорошо изученных способов функционализации ароматических колец открывают путь к созданию материалов, обладающих набором структурных характеристик, отвечающих требованиям любого процесса.

Все перечисленные преимущества также делают PAF перспективными материалами для гетерогенного катализа. Их пористая структура позволяет эффективно стабилизировать наночастицы и комплексы переходных металлов – один из наиболее активных типов катализаторов в нефтехимии и тонком органическом синтезе. Равномерного распределения металла в порах носителя можно добиться, вводя в структуру кислород- или азотсодержащие функциональные группы, обладающие высоким сродством к металлам. Они способствуют не только повышению стабильности катализатора, но также могут влиять на его активность и селективность процесса [1,2].

В данной работе различные катализаторы на основе наночастиц переходных металлов (Ru, Pt, Pd), иммобилизованных в поры азотсодержащих PAF, были испытаны в гидрировании левулиновой кислоты и фурфурола. Данные вещества признаны одними из ключевых продуктов переработки лигноцеллюлозной биомассы, поскольку на их основе можно получать компоненты моторных топлив, ценные нефтехимические продукты и «зеленые» растворители.

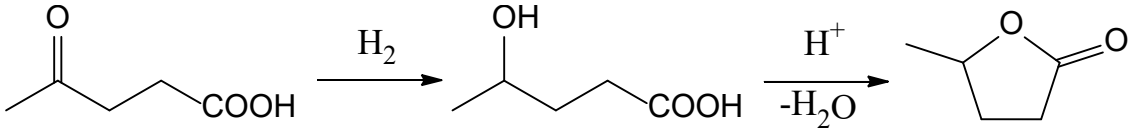



*Рис. 1. Схема гидрирования левулиновой кислоты.*

Катализаторы Ru–PAF-30, Pt–PAF-30 и Pd–PAF-30 были получены пропиткой немодифицированного каркаса PAF-30 солями соответствующих металлов с дальнейшим восстановлением боргидридом натрия и исследованы в гидрировании левулиновой кислоты в водной среде (рис. 1). При 80°C и 1 МПа $H_2$ рутениевый катализатор продемонстрировал наибольшую активность в данной реакции, полное превращение левулиновой кислоты в γ-валеролактон было достигнуто за 3 часа, при этом селективность относительно него

сохранялась на уровне 99% на протяжении всей реакции. Для Pt–PAF-30 выход лактона составил 46%, в то время как Pd–PAF-30 активности не проявил.

Катализатор Ru–PAF-30-$NH_2$ был синтезирован по описанной выше методике, но на основе аминированного носителя. Носитель PAF-30-$NH_2$ был получен путем нитрования уже готового материала PAF-30 азотной кислотой в среде трифторуксусной кислоты и дальнейшего восстановления полученных нитрогрупп хлоридом олова (II). Следует отметить, что Ru–PAF-30-$NH_2$ проявил более низкую активность: выход γ-валеролактона составил 52% после 3 часов реакции при 80°C и 1 МПа $H_2$. Тем не менее, Ru–PAF-30-$NH_2$ оказался столь же селективным и гораздо более стабильным. В то время как для Ru–PAF-30 активность снижается почти в два раза уже после первого цикла повторного использования, Ru–PAF-30-$NH_2$ выдерживает как минимум пять циклов без значительного ее изменения.

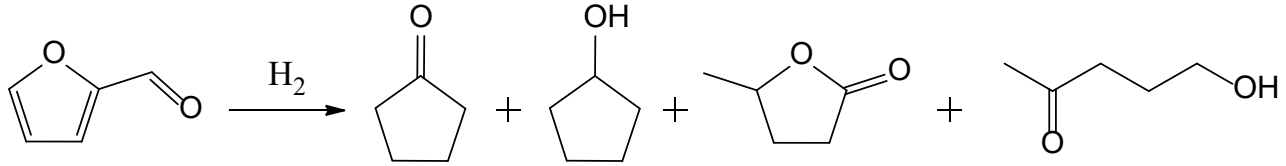



*Рис. 2. Распределение продуктов гидрирования фурфурола при 250 °C.*

Катализаторы Ru–PAF-30 и Ru–PAF-30-$NH_2$ были также испытаны в гидрировании фурфурола. При 90°C и 3 МПа $H_2$ ни один из катализаторов не проявил значительной активности. Однако, в продуктах реакции были обнаружены 2-метилфуран и 2-метилтетрагидрофуран. При повышении температуры до 250°C и том же давлении $H_2$ уже за 1 час конверсия фурфурола составила 80% и 35% для Ru–PAF-30 и Ru–PAF-30-$NH_2$, соответственно. При этом значительно отличался состав продуктов реакции (рис. 2). В обоих случаях основным продуктом был циклопентанон, но также присутствовали небольшие количества циклопентанола, 5-гидрокси-2-пентанона и γ-валеролактона.

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

**Литература:**

[1] Караханов Э.А., Максимов А.Л., Теренина М.В., Винокуров В.А., Куликов Л.А., Макеева Д.А., Глотов А.П., Catal. Today. 357 (2020) 176–184.
[2] Куликов Л.А., Калинина М.А., Макеева Д.А., Максимов А.Л., Кардашева Ю.С., Теренина М.В., Караханов Э.А., Catalysts. 10 (2020) 1106.

## СД-II-41

# Влияние азоторганических и ароматических углеводородов на гидрогенолиз дибензотиофена в присутствии сульфидных катализаторов

Моисеев А.В., Максимов Н.М., Солманов П.С., Томина Н.Н., Тыщенко В.А.
*Самарский государственный технический университет, Самара, Россия*
*maximovnm@mail.ru*

Процесс глубокой гидроочистки включает химические превращения сера-, азоторганических соединений и реакции глубокого гидрирования полициклических ароматических углеводородов. Реакции гидродесульфуризации (ГДС) наиболее важны. Следовательно, крайне актуальным является понимание того, как зависят результаты ГДС от условий в реакционной системе. Значительное число работ посвящено исследованию эффектов ингибирования основными азоторганическими соединениями и ароматическими углеводородами реакции ГДС дибензотиофена (ДБТ) [1]. Но крайне мало исследований проводится при условиях, отличающихся от промышленных.

Методом пропитки носителя ($S_{уд}$ = 345 м$^2$/г, $R_{эфф.}$ = 55 Å, $V_{уд}$ = 0,518 г/см$^3$) водным раствором предшественников активной фазы была синтезирована серия $Ni_6Mo_xW_{12-x}/Al_2O_3$ катализаторов (обозначены как $Ni_6Mo_xW_{12-x}$) с различным соотношением Mo/W (2/10; 4/8; 6/6; 8/4; 10/2) и два образца сравнения $Ni_6Mo_{12}/Al_2O_3$ и $Ni_6W_{12}/Al_2O_3$ (обозначены $Ni_6Mo_{12}$ и $Ni_6W_{12}$). Для всех образцов выдерживалось суммарное мольное содержание Mo и W. Газофазное сульфидирование выполнено непосредственно в реакторе в токе $H_2/H_2S$ (30/70 % об.) при 500°C в течение 2 часов. Каталитическая активность образцов определена в реакции ГДС ДБТ (температуры 260 и 280°C, ОСПС = 20 ч$^{-1}$, давление 3,0 МПа, соотношение $H_2$/сырье = 500 нл/л сырья) на модельных смесях (Таблица 1). Активность катализаторов оценивалась с помощью констант скорости реакции, рассчитанных для маршрута прямой гидродесульфуризации (модель реакции псевдопервого порядка) (Рисунок 1).

Таблица 1 – Состав модельных смесей.

| Модельная смесь | Растворитель | Содержание гетероэлементов (ppm) и соединений, % масс. | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Додекан | Сера из ДБТ | Азот из хинолина | Нафталин |
| 1 | Толуол | 1,0 | (1500) | - | - |
| 2 | Толуол | 1,0 | (1500) | (400) | - |
| 3 | Толуол | 1,0 | (1500) | - | 4,0 |
| 4 | Толуол | 1,0 | (1500) | (400) | 4,0 |

Наиболее высокой активностью в реакциях ГДС ДБТ обладали образцы $Ni_6Mo_6W_6$ и $Ni_6Mo_{12}$, для всего массива данных наблюдается увеличение скорости реакции ГДС ДБТ при увеличении температуры. Следует отметить цикличность изменения активности образцов: по мере увеличения содержания в образцах молибдена до мольного соотношения 1:1, после которого происходит падение активности и снова ее нарастание по мере перехода к $Ni_6Mo_{12}$ образцу. Данное явление, по-видимому, следует истолковывать как свидетельство образования смешанных, либо взаимодействия Mo-W сульфидных фаз соответственно, например, в виде сульфида вольфрама, декорированного сульфидом молибдена и сульфида молибдена, декорированного сульфидом вольфрама до и после прохождения соотношения W/Mo = 1/1.

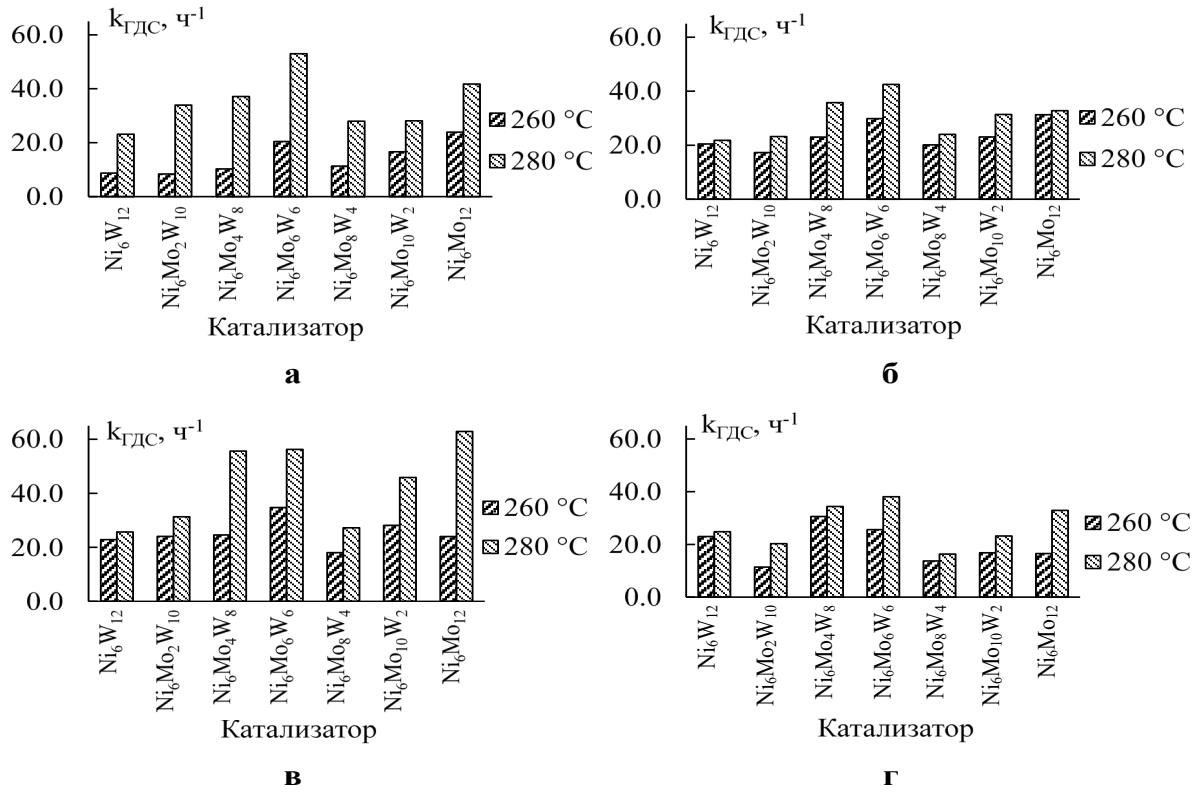



*Рисунок 1 – Константы скорости реакций ГДС ДБТ в модельных системах: а - «ДБТ-толуол», б – «ДБТ-хинолин-толуол», в – «ДБТ-нафталин-толуол», г – «ДБТ-хинолин-нафталин-толуол».*

Наибольшую активность в реакции ГДС проявили $Ni_6Mo_6W_6$ и $Ni_6Mo_{12}$ катализаторы. Эти же образцы продемонстрировали наибольший отклик на изменение температуры. Для системы, состоящей из хинолина и ДБТ в растворителе наблюдается изменение ряда активностей катализаторов, при этом наиболее активными становятся образцы $Ni_6Mo_4W_8$, $Ni_6Mo_6W_6$. Введение хинолина привело к снижению ГДС активности при 280°C, при этом все значения активности выросли при 260°C. Полученные данные согласуются с результатами, представленными в работе [2], однако интерпретация наблюдаемых эффектов проведена не была. Рост активности наблюдается и на диаграмме системы, состоящей из нафталина и ДБТ в растворителе, при этом особенностью данной системы является отсутствие снижения активности катализаторов в реакции ГДС ДБТ при 280°C.

При переходе к системе, содержащей ДБТ, хинолин и нафталин произошло снижение активности катализаторов в реакции ГДС ДБТ при высокой температуре относительно системы ДБТ-толуол, при обеих температурах относительно системы ДБТ-нафталин-толуол и практически не изменилось относительно системы ДБТ-хинолин-толуол. Данное явление может быть объяснено только в рамках переноса водорода адсорбированными формами хинолина. Адсорбция хинолина на льюисовских кислотных центрах приводит к образованию тетрагидрохинолина – наиболее прочно адсорбируемому на кислотных центрах среди реактантов соединению. Блокирование тетрагидрохинолином льюсовских кислотных центров носителя приводит к тому, что нафталин не может гидрироваться на этих центрах. Как следствие, катализатор снижает активность в реакциях ГДС системы «ДБТ-хинолин-толуол».

**Литература:**

[1] Topsøe H., Clausen B.S., Massoth F.E./ Science and technology, Berlin, Heidelberg, New York: Springer – Verlag, 1996. – Vol. 11. – 310 p.

[2] Сальников В.А., Никульшин П.А., Пимерзин А.А./ Нефтехимия, 2013. – Т. 53. – С. 267-279.

## СД-II-42
## Иерархические материалы на основе диатомита для сорбции и катализа

Евдокимова Е.В., Мацкан П.А., Зубков А.В., Мамонтов Г.В.
*Томский государственный университет, Томск, Россия*
*GrigoriyMamontov@mail.ru*

Для многих сорбционных и каталитических процессов, особенно протекающих в жидкой фазе, возникают сложности, связанные с ограничением скорости реакции диффузией реагентов в пористую структуру материала и, соответственно, отводом продуктов из области реакции. Решением этой проблемы является создание материалов с иерархической пористой системой, представляющей собой сочетание широких транспортных мезо- и макропор и узких мезо- и/или микропор, обеспечивающих высокую удельную поверхность материала. Примечательно, что в природе этот принцип уже реализован за миллионы лет эволюции живых организмов. Корневая система растений имеет иерархическую структуру для лучшего поглощения воды и растворенных в ней питательных веществ, лёгкие – для увеличения площади адсорбции кислорода, листья лотоса – для более эффективного использования света для фотосинтеза.

Ещё одним примером являются диатомовые водоросли, формирующие панцирь из диоксида кремния с развитой пористой структурой. За миллионы лет эти одноклеточные микроорганизмы сформировали отложения – диатомит, или кизельгур. В России огромные запасы диатомита и в советское время добыча диатомита достигала 800 тысяч м³ [1], однако в 1990-ые годы эта промышленность пришла в упадок. Сегодня добыча и переработка диатомита в России незначительны, не смотря на широкое использование диатомита в качестве сорбента для фильтрации пива, вин, подсолнечного масла, использования в качестве носителя для $V_2O_5/SiO_2$ катализатора окисления $SO_2$ в $SO_3$ при производстве серной кислоты, а в строительстве, сельском хозяйстве и других областях. Диатомит является уникальным материалом, однако незаслуженно забыт отечественной промышленностью. Сегодня используемый обработанный диатомит и функциональные материалы на его основе преимущественно импортные.

Высокое содержание $SiO_2$ в диатомите (80-98 % мас.) позволяет использовать его как дешёвый источник кремния, а развитая пористая структура – основой для получения материалов для сорбции и катализа. Целью настоящей работы явилось получение композитных сорбентов и катализаторов на основе диатомита с иерархической пористой структурой. В исследованиях использовался диатомит компании ООО «Квант» (Пензенская область) с начальной удельной поверхностью 29 $м^2/г$, содержанием $SiO_2$ около 90% мас. Основными примесями в диатомите являлись Al (2.53 % мас.) и Fe (1.81 % мас.), а также Mg, Ca, K, Na с суммарным содержанием около 2 % мас. Для синтеза материалов на основе диатомита использовался как исходный диатомит, как и после вымывания примесей серной и/или соляной кислотой.

Разработан оригинальный метод получения композитного оксиднокремниевого материала, представляющего собой фрагменты мезопористого силиката MCM-41,

сформированного в порах диатомита непосредственно из этого диатомита [2]. Диатомит подвергался гидротермальной обработке в щелочной среде в присутствии темплата (цетилтриметиламмоний бромид – ЦТАБ), при этом происходило частичное растворение оксиднокремниевого диатомита и пересборка его в материал MCM-41. В результате получены иерархические композиты MCM-41/диатомит с удельной поверхностью до 394-662 м$^2$/г и размерами пор 3-4 нм от фрагментов MCM-41 и 20-100 нм (по данным низкотемпературной адсорбции азота) от исходного диатомита. Методом СЭМ показано, что в материале присутствуют и более широкие поры размером до 1-3 мкм.

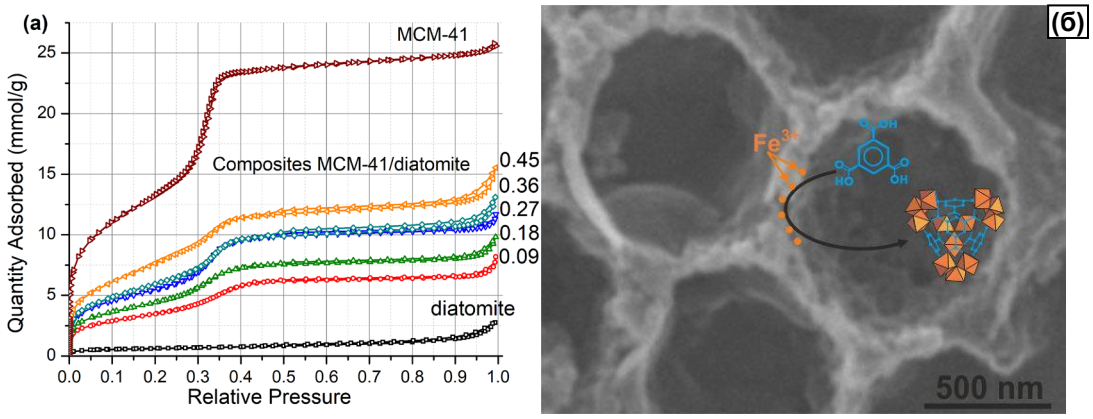



*Рис. 1. Изотермы адсорбции-десорбции $N_2$ для диатомита, MCM-41 и MCM-41/диатомит композитов (а), схема сборки MIL-100(Fe) в макропористой структуре диатомита (б)*

На основе диатомита были синтезированы композиты, представляющие собой металлорганический полимерный каркас MIL-100(Fe), стабилизированный в порах диатомита. Использовали необработанный диатомит и подвергали его гидротермальной обработке с тремезиновой кислотой (Рис. 1б). В результате происходило вымывание железа из структуры диатомита и сборка с ионами тримезиновой кислоты каркаса MIL-100(Fe). Получены композиты с удельной поверхностью до 88 м$^2$/г, а методами низкотемпературной адсорбции азота, РФА, ТГА-ДСК доказано, что в структуре материала присутствуют фрагменты именно каркаса MIL-100(Fe). При введении в диатомит дополнительного количества нитрата железа получены композиты с удельной поверхностью более 300 м$^2$/г. Исследуются сорбционные характеристики полученных композитов для сорбции летучих органических соединений (ЛОС) из воздуха, в частности толуола. На основе композита MCM-41/диатомит синтезированы Pt-Ga катализаторы дегидрирования пропана.

Таким образом, на основе диатомита могут быть получены перспективные сорбционные и каталитические материалы с иерархической пористой структурой, позволяющей избежать диффузионных затруднений в жидкофазных процессах, а также в высокотемпературных каталитических процессах, таких как дегидрирование лёгких алканов.

**Благодарности:** Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (проект №. 0721-2020-0037) и при поддержке РФФИ (проект № 19-43-700008 р_а).

**Литература:**

[1] Википедия, https://ru.wikipedia.org/wiki/Диатомит
[2] Патент РФ 2727393, опубл. 21.07.2020.

## СД-II-43

# Pt- и K-промотированный нанесенный оксид галлия как высокостабильный катализатор для дегидрирования изобутана

Матвеева А.Н.[1], Зайцева Н.А.[2], Пахомов Н.А.[3], Мурзин Д.Ю.[4]
*1 – ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия*
*2 – Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*
*3 – СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург, Россия*
*4 – Åbo Akademi University, Турку, Финляндия*
*ann.matveyeva@yandex.ru*

Изобутен является важным химическим соединением, которое используется в самых разных областях, от добавок к топливу и полимеров до фармацевтики и сельского хозяйства. Среди различных процессов каталитическое дегидрирование является наиболее селективным методом получения алкенов из недорогого сырья.

Еще с конца 80-х годов прошлого века известно [1], что $Ga_2O_3$ обладает дегидрирующей способностью. Однако в настоящее время каталитический потенциал нанесенных и массивных галлиевых систем исследован лишь фрагментарно и в большей мере для окислительного дегидрирования этана и пропана.

Ориентируясь на литературные данные [2], были приготовлены Ga-Pt-K-содержащие катализаторы методом совместной пропитки носителя (исходного продукта термоактивации гиббсита) водными растворами $Ga(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $H_2[PtCl_6] \cdot 6H_2O$ и KOH. Каталитические свойства полученных систем изучены на автоматизированной лабораторной установке при атмосферном давлении. Эксперименты проводились в циклическом режиме в течение 16 и более последовательных циклов дегидрирования (изобутана)–регенерации как с кипящим, так и стационарным слоем катализатора. Стандартная продолжительность дегидрирования составляла 10 минут при 580 °C, а регенерации воздухом – не более 30 минут при 630 °C. В некоторых экспериментах продолжительность дегидрирования составляла 3 часа и более. Между стадиями регенерации и дегидрирования выполнялась продувка гелием.

Характерно, что действие добавок Pt и K по отдельности не так эффективно с точки зрения повышения активности и селективности алюмогаллиевой системы, как их совместное введение. Даже небольшое количество введенного калия (0,25 мас. %) приводит к резкому снижению степени превращения изобутана, а добавление платины (0,01–0,1 мас. %), в свою очередь, почти не оказывает влияния на селективность по изобутену.

Только система, содержащая оксид галлия с микродобавками платины и калия, является активной, селективной и высокостабильной в условиях реакции дегидрирования, что, по-видимому, объясняется синергетическим эффектом действия активных компонентов.

Кроме того, разбавление сырья водородом, которое ранее не рассматривалось для Ga-содержащих катализаторов, предотвращает образование кокса. Несмотря на небольшие различия в активности и селективности с $H_2$ и без него, наблюдается явное подавление образования кокса. Содержание углерода после дегидрирования чистого изобутана в течение 3 часов на $3Ga\text{-}0{,}1Pt\text{-}0{,}25K/Al_2O_3$ составило 1,6 мас. %, а при разбавлении сырья водородом – уменьшилось вдвое (до 0,8 мас. %). Еще более впечатляющие результаты

получаются для 3Ga-0,05Pt-0,25K/$Al_2O_3$, на котором содержание осажденного углерода снизилось с 1,4 мас. % до 0,3% при разбавлении водородом.

Оценка эффективности дегидрирования на Ga-Pt-K-содержащем катализаторе была проведена путем сравнения с результатами, полученными на промышленном алюмохромовом катализаторе ($CrO_x/Al_2O_3$, Рисунок 1). Откуда следует, что данные системы могут применяться в качестве альтернативы существующим катализаторам дегидрирования изобутана [3].

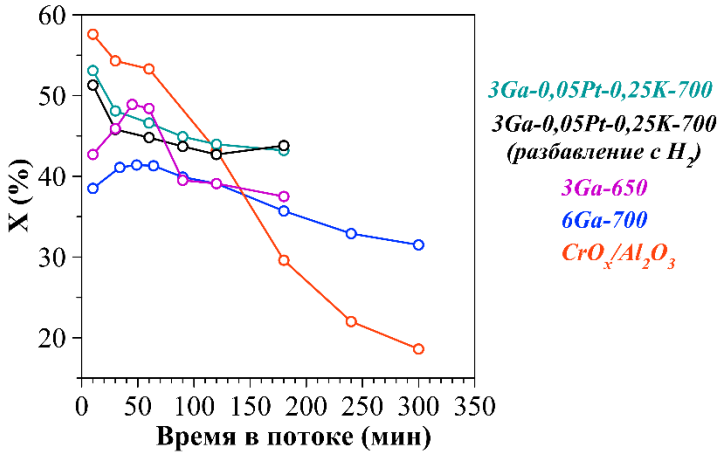



*Рис. 1. Изменение степени превращения изобутана от времени дегидрирования. Условия: 580 °C; 400 $ч^{-1}$ (по изобутану)*

**Литература:**

[1] Gnep N.S., Doyemet J.Y., Seco A.M., Ramoa Ribeiro F., Guisnet M. // Applied Catalysis. 1988. V. 43. P. 155–166.

[2] Sattler J.J.H.B., Ruiz-Martinez J., Santillan-Jimenez E., Weckhuysen B.M. // Chemical Reviews. 2014. V. 114. P. 10613–10653.

[3] Matveyeva A.N., Zaitseva N.A., Pakhomov N.A., Murzin D.Yu. // Catalysis Science & Technology. 2020. V. 10. P. 7719–7723.

## СД-II-44
## Биокатализаторы на основе ферментов класса оксидоредуктаз

Гребенникова О.В., Сульман А.М., Матвеева В.Г., Сульман М.Г.
*Тверской государственный технический университет, Тверь, Россия*
*omatveevatstu@mail.ru*

Оксидоредуктазы могут представлять огромный интерес для биотехнологии, поскольку эти ферменты высокоселективны и способны катализировать промышленно важные химические процессы. Например: пероксидаза корня хрена (EC 1.11.1.7) может быть использована в процессах очистки сточных вод, обесцвечивании синтетических красителей, создании биосенсоров и др [1]. Для получения синтетических волокон из древесины, очистки сточных вод и детоксикации почвы, для улучшения вкуса пищевых продуктов используют лакказу (EC 1.10.3.2) [2]. Другой фермент класса оксидоредуктаз – глюкооксидаза (EC 1.1.3.4) применяется для получения глюконовой кислоты и ее солей, для получения биосенсоров и т.д. [3].

Однако использование нативной формы ферментов предполагает их однократное применение, что является нецелесообразным с экономической точки зрения. Для устранения этого недостатка ферменты иммобилизуют на различные носители. Что способствует их стабилизации, устойчивости к различным ингибирующим факторам, а главное – возможность многократного применения.

В данной работе пероксидаза (HRP) была иммобилизована на неорганические носители $SiO_2$ и $Al_2O_3$, полимерные носители сверхсшитый полистирол марки MN-100 (SPS) and Sepabeads EC-HA (Sep), магнитные наночастицы $Fe_3O_4$. Последние были синтезированы полиольным методом. Все носители были активированы с помощью сшивающиего агента – глутарового альдегида. Сшивка фермента с носителем с помощью глутарового альдегида протекает через образование оснований Шиффа. Альдегидные группы, находящиеся на концах симметричного сшивающего агента, реагируя с амино-группами фермента и носителя, образуют азометиновые связи.

Синтезированные биокаталитические системы были протестированы в реакции окисления 2,3,6-тримтелифенола с помощью пероксида водорода. Все образцы проявили высокую активность к указанному субстрату. Наилучшие результаты были достигнуты для образца на основе пероксидазы, иммобилизованной на магнитные наночастицы $Fe_3O_4$. Установлено, что данный образец обладает повышенной термостабильностью по сравнению с нативной HRP. К тому же, подобные каталитические системы с использованием магнитных наночастиц могут легко извлекаться из реакционной среды с использованием внешнего магнитного поля.

Для всех образцов биокатализаторов были подобраны оптимальные условия окисления 2,3,6-триметилфенола (pH 6.5, температура 40 $^oC$). При изучении стабильности установлено, что в результате стабилизации активных центров фермента иммобилизованная пероксидаза становится наиболее выносливой. Все образцы биокатализаторов были протестированы в 5 последовательных рециклах (Рис. 1).

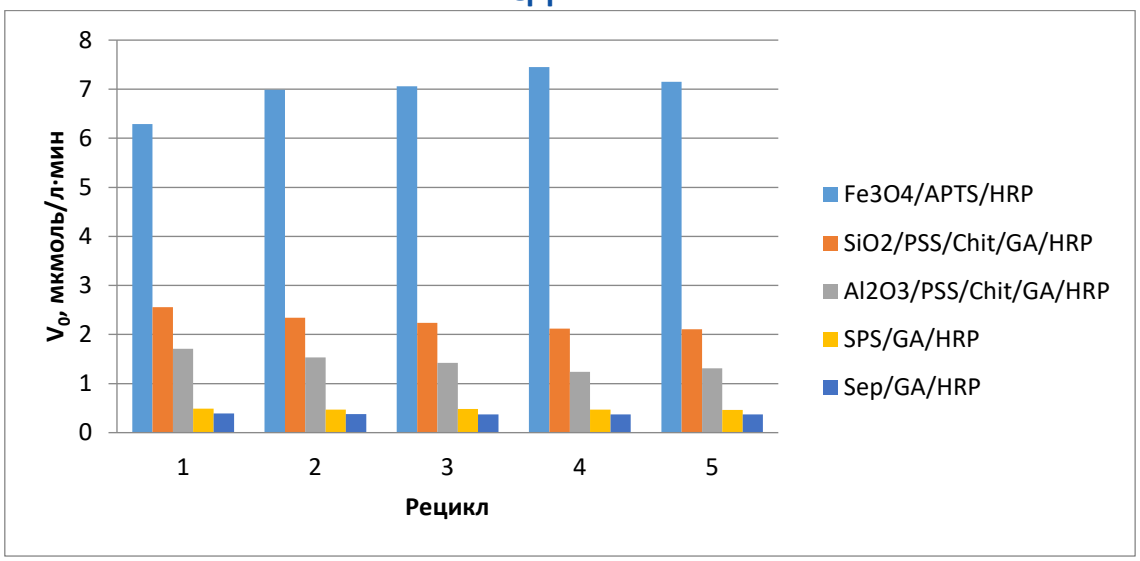



*Рис. 1. Оценка стабильности синтезированных биокатализаторов*

Из Рис. 1 видно, что активность биокатализаторов $SiO_2$/HRP и Al2O3/HRP, снижается незначительно. Снижение активности может быть объяснено вымыванием фермента с поверхности носителя. Снижение активности на коммерческих носителях SPS/HRP и Sep/HRP практически не происходит, что может быть связано с устойчивостью ковалентной связи фермента с коммерческими носителями MN-100 и Sepabeads EC HA. В случае $Fe_3O_4$/HRP сначала происходит ускорение реакции, а через несколько рециклов начальная скорость реакции немного снижается. Данное явление может быть объяснено увеличением активных центров фермента, что приводит к увеличению активности биокатализатора.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ 19-79-00134, а также в рамках стипендии Президента РФ СП-4543.2021.4.

**Литература:**

[1] Матвеева О.В., Лакина Н.В., Долуда В.Ю., Сульман Э.М. // Известия Высших Учебных Заведений. Серия «Химия и химическая технология». 2013. Т.56. № 11. С. 13-18

[2] Dehghanifard E., Jafari A.J., Kalantary R.R., Mahvi A.H., Faramarzi M.A., Esrafili A. Iran. J. Environ. Healt. 2013. Vol. 10. P.25.

[3] Bankar S.B., Bule M.V., Singhal R.S., Ananthanarayan L . Bio-tech. Adv. 2009. Vol. 27. pp. 489—501

## СД-II-45
## Глюкозооксидаза, иммобилизованная на магнитоотделяемый оксид циркония: каталитические свойства и стабильность

Матвеева В.Г.[1,2], Сульман А.М.[1], Гребенникова О.В.[1], Молчанов В.П.[1], Тихонов Б.Б.[1], Сидоров А.И.[1], Сульман М.Г.[1,2]

*1 – Тверской государственный технический университет, Тверь, Россия*

*2 – Тверской государственный университет, Тверь, Россия*

*matveeva@science.tver.ru*

Иммобилизованные ферменты широко применяются в синтезе различных сложных лекарственных средств и их промежуточных соединений в мягких условиях без образования токсичных побочных продуктов. Иммобилизованным ферментом, используемым в промышленных масштабах, является глюкозооксидаза (GOx, К.Ф. 1.1.3.4, семейство оксигеназ, подкласс оксидоредуктаз). GOx применяется в биосенсорах глюкозы для измерений в реальном времени и in-situ в пищевой промышленности и медицине. Создание носителей для иммобилизации GOx позволяет разрабатывать биосенсоры глюкозы с улучшенной прочностью, чувствительностью, расширенными диапазонами и пределами обнаружения. Другим важным применением иммобилизованной GOx является использование ее в качестве биокатализатора для получения D-глюконовой кислоты, которая сама и ее соли используются в качестве лекарственных средств, витаминов и пищевых добавок. Химические, биохимические, механические и кинетические свойства иммобилизованных ферментов в значительной степени определяются природой носителя, используемого для иммобилизации ферментов, что делает выбор носителя управляющим фактором в синтезе биокатализаторов. Большое значение для иммобилизации ферментов имеет синтез магнитоотделяемых носителей, которые обеспечивают легкую магнитную сепарацию биокатализатора от реакционного раствора, экономию энергии, а также получение более дешевых и чистых целевых продуктов.

В данной работе синтезировали мезопористый $ZrO_2$ методом реплики, где в качестве жесткого шаблона применялся мезопористый $SiO_2$. Магнитоотделяемый носитель получали in-situ кристаллизацией наночастиц магнетита $Fe_3O_4$ в мезопорах исходного оксида циркония. Исходные оксиды и носители наночастиц использовались в качестве подложек для иммобилизации глюкозооксидазы (GOx) (рис. 1). Магнитоотделяемые биокатализаторы были исследованы в процессе окисления D-глюкозы до D-глюконовой кислоты и показали 98% активности нативного фермента.

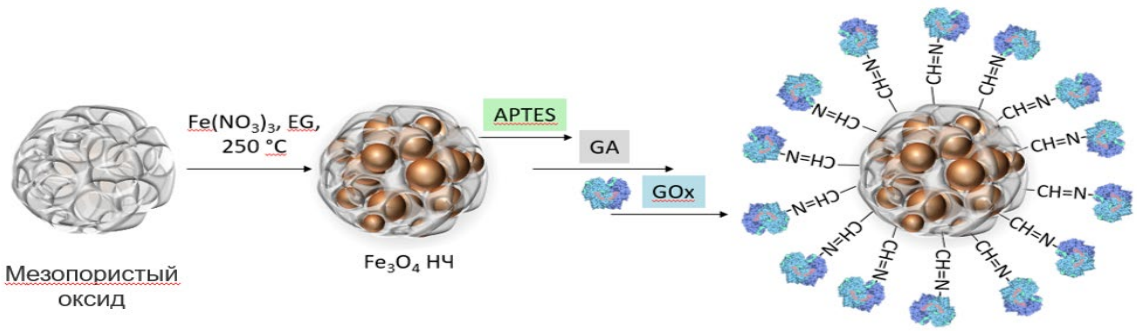



*Рис. 1. Схематическое изображение синтеза биокатализатора (APTES – 3-аминопропилтритоксисилан, GA – глутаровый альдегид)*

Изучена стабильность глюкозооксидазы, иммобилизованной на магнитоотделяемом мезопористом $ZrO_2$, и показано, что в десяти последовательных циклах лучший

биокатализатор теряет не более 7% своей активности, что объясняется высокой устойчивостью к истиранию $ZrO_2$. Высокая ферментативная активность биокатализаторов в широком диапазоне pH и температуры делает их перспективными для практического применения.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ 19-79-00134 и РФФИ 20-08-00433. Авторы выражают благодарность к.х.н. Людмиле Бронштейн за помощь в проведении синтеза магнитных наночастиц и исследовании их методом просвечивающей электронной микроскопии.

**Литература:**

[1] Dwevedi A. Enzyme Immobilization. Advances in Industry, Agriculture, Medicine, and the Environment. Springer International Publishing Switzerland: Cham, Switzerland, 2016.
[2] Grebennikova O., Sulman A., Matveeva V., Sulman E. // Reac Kinet Mech Cat. 2020. Vol. 130. P. 317–329.
[3] Tikhonov, B.B., Sulman, E.M., Stadol'nikova, P.Y., Sulman A.M., Golikova E.P., Sidorov A.I., Matveeva V.G. // Catal. Ind. 2019. Vol. 11. P. 251–263.
[4] Sulman E.M., Matveeva V.G., Bronstein L.M. // Current Opinion in Chemical Engineering. 2019. Vol. 26. P. 1–8.
[5] Jaquish R., Reilly A.K., Lawson B.P., Bronstein L.M., Golikova E., Sulman A. M., Lakina N.V., Sulman E.M., Matveeva V.G., Stein B.D., Tkachenko O.P. // International Journal of Biological Macromolecules. 2018. Vol. 120. P. 896-905.
[6] Haskell A.K., Pink M., Morgan D.G., Bronstein L.M., Sulman A.M., Lakina N.V., Sulman E.M., Matveeva V.G., Stein B.D., Tkachenko O.P., Golikova E.P., Karpenkov A.Y. // ACS Omega. 2020. Vol. 5(21). P. 12329-12338.
[7] Lawson B.P., Morgan D.G., Bronstein L.M., Golikova E., Sulman A.M., Lakina N.V. , Sulman E.M., Matveeva V.G., Stein B.D., Karpenkov A.Y. // ACS Sustainable Chemistry and Engineering. 2018. Vol. 6 (8). P. 9845-9853.

# СД-II-46
# Конверсия CO и $H_2$ в смесь жидких углеводородов с повышенным содержанием триптана

Матиева З.М., Снатенкова Ю.М., Колесниченко Н.В.
*Институт нефтехимического синтеза имени А. В. Топчиева РАН, Москва, Россия*
*mzm@ips.ac.ru*

Технология получения жидких углеводородов (УВ) из синтез-газа через стадию получения оксигенатов (метанола (МеОН) и диметилового эфира (ДМЭ)), разработанная в ИНХС РАН, позволяет регулировать состав получаемого продукта, который в значительной степени определяются свойствами применяемого цеолитного катализатора. При использовании синтез-газа с высоким содержанием водорода ($H_2/CO \geq 3,5$) на цинк-палладиевом катализаторе на основе цеолита структурного типа ZSM-5 получается смесь $C_{5+}$–УВ с низким содержанием ароматических соединений (легкая бессернистая синтетическая нефть) [1]. Добавление углеводородных соединений сильноразветвленной структуры позволяет перевести получаемый продукт в разряд экологически чистого топлива. Особенно эффективен в этом отношении 2,2,3-триметилбутан (триптан) благодаря своей сильноразветвленной структуре и высокому октановому числу, равному 112. В настоящий момент не существует приемлемого способа его получения, который можно было бы рекомендовать для промышленной реализации вследствие невысоких значений конверсии диметилового эфира и выхода триптана в предлагаемых способах.

Исследования по синтезу триптана из МеОН и/или ДМЭ проведены, в основном, в условиях гомогенного катализа в присутствии галогенидов металлов при температуре 175-200°C. В условиях гетерогенного катализа среди изученных цеолитов типа H-FER, H-MOR, H-MFI, H-USY, H-BEA наилучшая селективность по $C_7$–УВ 21-26 мас.% с содержанием триптилов (триптан и триптен) 60-72 мас.% достигается на цеолитах H-BEA и H-FAU при температуре 200°C. Однако конверсия ДМЭ на этих катализаторах не превышала 7%.

Для гетерогенного процесса предложен способ получения триптана из CO и $H_2$ [2-5]. При температуре 275°C и давлении 5 МПа в реакторе синтеза УВ на МСМ-22 получен продукт с содержанием триптилов в $C_7$-фракции (53% от суммы жидких УВ) не более 0,5 мас.%.

Изучена возможность получения смеси жидких УВ с повышенным содержанием триптана из CO и $H_2$ через стадию получения оксигенатов. Процесс осуществляли в интегрированной установке получения легкой синтетической нефти при подаче на стадию синтеза УВ не только ДМЭ и МеОН, но и воды в составе парогазовой смеси, выходящей из реактора получения оксигенатов. С использованием разработанного комбинированного катализатора Mg-HZSM-5/Pd-La-HY [6] на стадии синтеза УВ в довольно жестких для синтеза триптана условиях (температура 340оС и давление 10 МПа) получен продукт с содержанием триптана 2,2 мас.%. Установлено, что причиной подавления активности комбинированного катализатора Mg-HZSM-5/Pd-La-HY в конверсии оксигенатов является присутствие воды в составе парогазовой смеси, поступающей на стадию получения УВ в условиях последовательной работы реакторов синтеза оксигенатов и синтеза УВ. Для обеспечения эффективной работы комбинированного

катализатора представляется целесообразным предварительное выделение воды из сырьевого потока, поступающего после реактора синтеза оксигенатов в реактор синтеза жидких УВ. Полученные в данной работе результаты показали принципиальную возможность синтеза из CO и $H_2$ обогащенной триптаном смеси жидких УВ с низким содержанием ароматических соединений, которая по своему составу является базовым компонентом экологически чистого топлива.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 17-73-30046.

**Литература:**

[1] Пат. РФ 2442650. (Опуб. 2012). Катализатор, способ его приготовления и способ получения смеси углеводородов с низким содержанием ароматических соединений.
[2] Pat. EP 206550 A1 (2007).
[3] Pat. EP 206551 A1 (2007).
[4] Pat US 240938A1 (2010).
[5] Pat.WO 2009/063178 (2009).
[6] Пат. РФ 2649629. (Опубл. 2018). Комбинированный катализатор и способ получения обогащённого триптаном экологически чистого высокооктанового бензина в его присутствии.

## СД-II-47

# Влияние состава и текстуры носителей хромоксидных катализаторов в реакции окислительного дегидрирования пропана в присутствии $CO_2$

Машкин М.Ю., Тедеева М.А., Фёдорова А.А., Кустов А.Л.
*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
*mashkin5482@mail.ru*

Силикагели являются широко распространенными носителями для катализаторов ввиду их низкой химической активности и возможности получения развитой поверхности с большой удельной площадью. Существуют различные методы синтеза силикагелей с заданными свойствами, одним из которых является синтез с использованием темплата, то есть с введением формирующего структуру агента. В данной работе в качестве темплата использован бета-циклодекстрин в сочетании с мочевиной. Бета-циклодекстрин – циклический олигосахарид, состоящий из 7 D-глюкопиранозных единиц, соединенных 1,4-гликозидными связями [1]. Известно, что в некоторых условиях молекулы бета-циклодекстрина способны образовывать колончатые структуры, что может быть использовано для формирования пор червеобразной формы [2–3].

В настоящей работе силикагели получены гидролизом тетраэтоксисилана 0.1М раствором $HNO_3$ в воде и последующим введением раствора темплата – смеси бета-циклодекстрина с мочевиной в массовом отношении 1:3. Мочевину вводили для повышения растворимости бета-циклодекстрина в воде, однако, стоит полагать, что ее разложение при отжиге также влияет на получаемую пористую структуру образцов. В ходе синтеза варьировали количество воды при введении темплата, в результате были получены три серии силикагелей с различной пористой структурой: $m(H_2O) = n \cdot m(SiO_2)$, n = 5 (серии A и C) и n = 20 (серия B). Также проведено сравнение систем $CrO_y/Ce_xZr_{1-x}O_2/SiO_2$ (серия C), где x = 0.5, 0.6, 0.8. После образования и старения, гели сушили при температуре 120 °C (24 ч) и отжигали при температуре 600 °C (4 часа). Оксиды металлов наносили методом пропитки по влагоемкости из водных растворов нитратов с последующими сушкой при 100 °C до полного высыхания (3 часа) и отжигом при 500 °C (3 ч). Таким образом получены катализаторы, содержащие 3, 5 и 7 масс. % оксида хрома(III).

Образцы силикагелей были охарактеризованы методами БЭТ, РФА, РСМА, СЭМ, ПЭМ, РФЭС. Каталитические испытания полученных образцов проводили в реакции окислительного дегидрирования пропана в присутствии $CO_2$ при скорости потока газовой смеси 10 мл/мин в температурном диапазоне 650–750°C. Продукты реакции определяли при помощи газовой хроматографии в онлайн режиме.

Полученные силикагели характеризуются узким мономодальным распределением пор по размерам с максимумами при 6, 9 и 12 нм для серий A, C и B соответственно (рис. 1). Сравнение активности катализаторов серий A и B показывает, что образцы серии A работают лучше, чем образцы серии B с одинаковыми количествами нанесенного оксида хрома(III) (рис. 2).

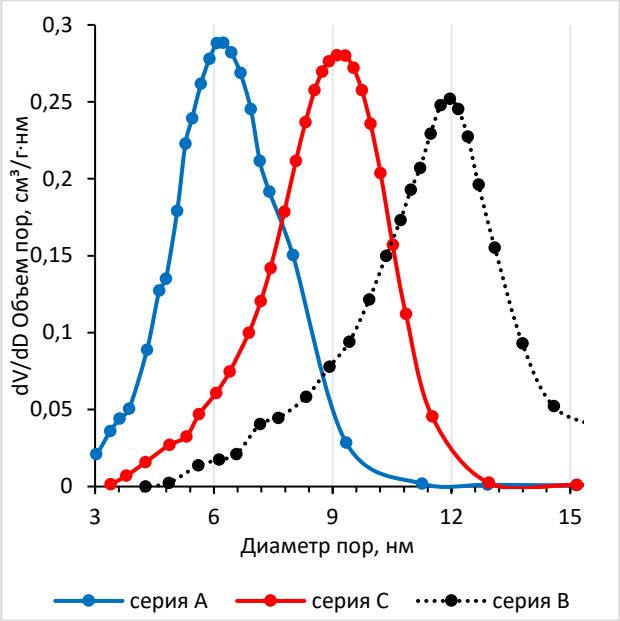



*Рис. 1. Распределения пор по размерам для образцов серий A, C и B соответственно.*

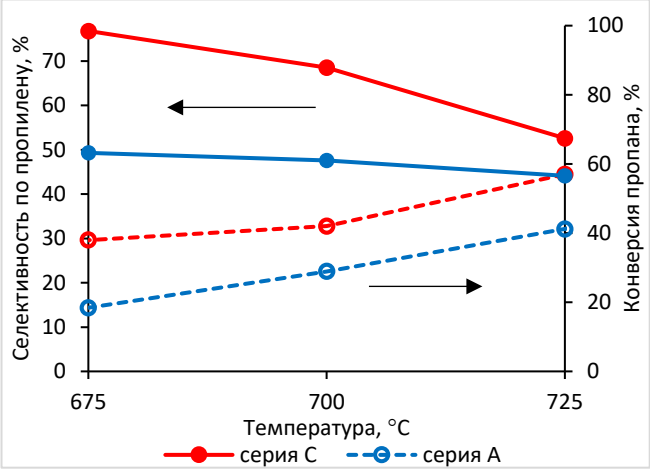



*Рис. 2. Зависимости селективности по пропилену (сплошные линии) и конверсии пропана (пунктирные линии) от температуры для образцов с 5 масс. % нанесенного $Cr_2O_3$ серий C и A соответственно.*

Показано положительное влияние на каталитическую активность введения добавки $Ce_xZr_{1-x}O_2$, x = 0.5, 0.6, 0.8 (серия C). Сравнение образцов этой серии с образцами серии A указывает на некоторый положительный эффект в катализе, вероятно, за счет кислорода кристаллической решетки $CeO_2$, который подвергается окислительно-восстановительным циклам $Ce^{3+}/Ce^{4+}$. Наибольшую активность в серии A демонстрировал образец $Cr_2O_3/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2/SiO_2$ с 5 масс. % нанесенного $Cr_2O_3$.

Таким образом, показано влияние на каталитическую активность образцов размеров пор носителя, содержания хрома в катализаторе, а также дополнительного введения оксида $Ce_xZr_{1-x}O_2$.

**Литература:**

[1] Steed J. W., Atwood J. L. // Supramolecular Chemistry. 2009. PP.327–336.
[2] Топчиева И. Н., Панова И. Г. // Коллоидный журнал. 2008. Т.70. №3. С. 392.
[3] Zheng J. Y., Pang J.B., Qiu K.Y. et al. // Journal of Sol-Gel Science and Technology. 2002. I.24. P. 81.

# СД-II-48
# Углекислотная конверсия гидролизного лигнина, катализируемая соединениями железа и кобальта

Медведев А.А.[1], Бельдова Д.А.[1], Кустов А.Л.[1,2,3]
*1 – Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
*2 – Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва, Россия*
*3 - Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС", Москва, Россия*
*artom.medvedev@yandex.ru*

Важнейшей проблемой современной экологии и химической технологии является разумное использование невостребованных углеродных материалов, таким как нефтяные остатки, бытовые отходы, низкосортные угли и т.д. Одним из крупнотоннажных невостребованных углеродных материалов является гидролизный лигнин – отход деревообрабатывающей промышленности. Одним из перспективных методов утилизации невостребованных углеродных материалов является его взаимодействие с $CO_2$ с образованием основного продукта – CO, который является важным препродуктом химической промышленности. Взаимодействие углекислого газа с лигнином требует жестких условий для реализации значительной конверсии (около 1000 °C). Использование нанесенных на поверхность углеродных материалов катализаторов приводит к заметному уменьшению температуры процесса [1].

Ранее было показано, что соединения переходных металлов обладают каталитической активностью в реакции газификации активированного угля [2]. Катализаторы на основе металлов триады железа (Fe, Co, Ni) обладают рядом преимуществ: невысокая стоимость, достаточно высокая активность, нетоксичность по отношению к окружающей среде. Целью данной работы является получение нанесенных на гидролизный лигнин соединений железа, кобальта и никеля, изучение полученной каталитической системы в процессе углекислотной газификации.

Нанесение металлов (Fe, Co, Ni) на гидролизный лигнин проводилось методом пропитки по влагоемкости из растворов нитратов соответствующих металлов (массовая доля металлов составляла 5%). Далее образцы просушивались в течение 24 часов при температуре 100 °C. Каталитические испытания проводились в проточном кварцевом реакторе (внутренний диаметр 10мм, скорость потока $CO_2$ 30 мл/мин) при температуре 700 °C и атмосферном давлении. На рисунках 1 и 2 представлены значения конверсии $CO_2$ и селективность по CO соответственно для выбранных каталитических систем и исходного лигнина.

Полученные материалы до и после реакции были исследованы рядом физико-химических методов анализа: РФА, ДТА-ТГ (на воздухе и в $CO_2$), СЭМ-РСМА. РФА остатков после реакции показал наличие металлов Fe, Co, Ni в соответствующих образцах в формах: $Fe_3O_4$, CoO, NiO. СЭМ-РСМА показал однородность нанесения соединений металла по поверхности гидролизного лигнина до реакции.

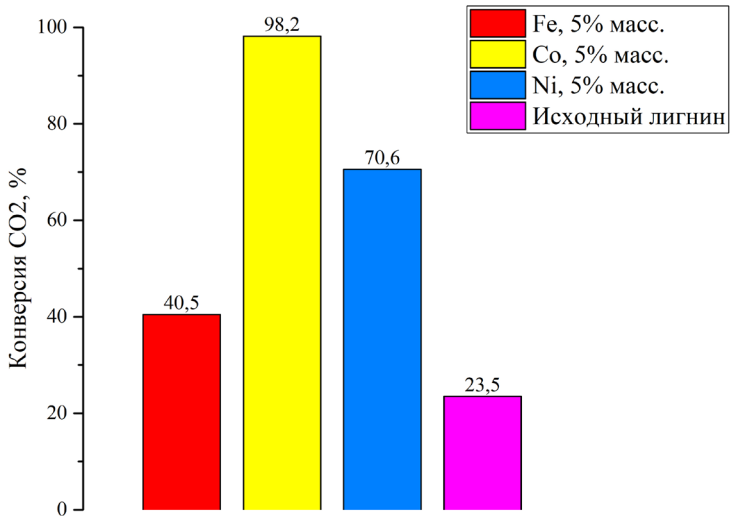



*Рисунок 1. Конверсия $CO_2$ в реакции углекислотной конверсии образцов гидролизного лигнина с нанесенными соединениями Fe, Co, Ni и исходного лигнина при температуре 700 °C.*

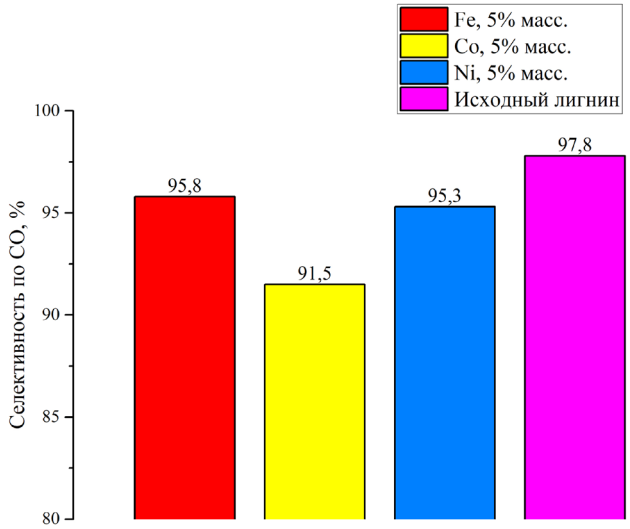



*Рисунок 2. Селективность по CO в реакции углекислотной конверсии образцов гидролизного лигнина с нанесенными соединениями Fe, Co, Ni и исходного лигнина при температуре 700 °C.*

Исследование выполнено за счет гранта РФФИ (проект № 20-33-90323).

**Литература:**

[1] HuangX., ZhangF., Maohong F., WangY. // Sustainable Catalytic Processes,Elsevier,2015, томномер PP. 179-199.

[2] Tarasov, A. L., Kostyukhin, E. M., & Kustov, L. M. (2018). Gasification of metal-containing coals and carbons via their reaction with carbon dioxide // Mendeleev Communications, 28(5), 530–532.

## СД-II-49
## Механохимическое модифицирование вермикулита

Мельников А.А., Гордина Н.Е., Афанасьева Е.Е., Румянцев Р.Н.
*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
*melnikoffwork@yandex.ru*

Одним из наиболее эффективных и распространённых методов очистки сточных вод как от нефтепродуктов, так и от катионов металлов является адсорбционный метод [1]. Существующие адсорбционные системы очистки, зачастую, являются дорогостоящими и не всегда экономически целесообразными для промышленного использования. В связи с этим актуальной задачей является поиск распространенных и недорогих неорганических материалов обладающих потенциалом адсорбционной способности [2]. Слоистый гидросиликат – вермикулит как нельзя лучше подходит для решения этой задачи, однако для эффективного применения в адсорбционных процессах требуется его модификация.

В работе исследовался природный вермикулит Ковдорского вермикулитового месторождения, с размером зерен до 0,6 мм. Химический состав вермикулита соответствовал: ($SiO_2$ (37,2 %), $Al_2O_3$ (6,2 %), CaO (15,3 %), $Fe_2O_3$ (19 %), MgO (13,1 %)). Перспективным и экологичным способом модифицирования, исключающим образование стоков, является механохимическая активация (МХА). Механохимическая активация выполнялась в вибрационной ролико-кольцевой мельнице (VM-4).

С использованием методов РФА, ИК-спектрометрии, термогравиметрических измерений установлено, что с увеличением количества подведенной энергии в процессе измельчения происходил ряд изменений. В процессе МХА наблюдается расслоение слюдяного пакета вермикулита, дегидратация с формированием однослойных или двухслойных гидратных состояний, а при прокаливании происходит перекристаллизация образца и образование фаз энстатита и флогопита. Во всех образцах присутствовала свободная влага, происходила диффузия испаряющихся молекул воды от поверхности образца, вследствие чего обнаружены два перехода которые были разделены на три дискретных состояния. Также отмечается уменьшение межплоскостного расстояния и областей когерентного рассеивания при увеличении времени МХА, что обуславливается процессами агрегирования, где кристаллы агломерированы в сростки хлопьевидной формы. Выявлена тенденция, что с увеличением времени МХА растут значения удельной поверхности.

Получена серия гранулированных катализаторов для процессов гидрогенизации на основе модифицированного вермикулита, со следующими характеристиками: удельная поверхность 40–60 $м^2/г$, механическая прочность гранул 5,7–10,3 МПа.

**Благодарности:** Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0010).

Литература:
[1] Enyadike C.J., Okoye P.I. // International Scientific Organization Chemistry International. 2019. Vol. 5(4). P. 269-273.
[2] Prokofiev V. Yu., Gordina N. E. // Glass and Ceramics. 2014. Vol.1. P. 11-16.

# СД-II-50
# Повышение энергосбережения адсорбционных систем осушки газов на основе оксида алюминия

Мещеряков Е.П.[1], Решетников С.И.[2], Князев А.С.[3], Курзина И.А.[1]
*1-Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия*
*2 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*
*3-ООО «ИХТЦ», Томск, Россия*
*evgm2015@yandex.ru*

Активный оксид алюминия широко применяется в катализе – в качестве носителей для катализаторов. В первую очередь это процессы нефтепереработки, такие как риформинг, гидроочистка, гидрокрекинг, а так же дегидрирование и др. Другой важной областью применения являются процессы адсорбции, в частности, оксид алюминия используется в качестве осушителя. Высокая активность оксида алюминия при взаимодействии с полярными адсорбтивами (прежде всего, парами воды) обеспечивает глубокую осушку газов до точки росы минус 60°С и ниже. Важной положительной особенностью оксида алюминия является его водостойкость. Именно этот показатель часто предопределяет выбор оксида алюминия в качестве адсорбента для осушки и переработки сред, в которых присутствует капельная влага. Однако динамическая емкость оксида алюминия несколько ниже, чем у адсорбентов на основе цеолитов.

В современной технике глубокая осушка газов с помощью адсорбентов вытеснила практически все другие возможные методы [1]. Следует отметить, что адсорбционный способ является энергетически емким и дорогим, так как применяемый адсорбент требует постоянной регенерации. Для восстановления адсорбента на практике используются два способа: холодная и горячая регенерация. При горячей регенерации для осушки адсорбента используется горячий воздух. Конструкция осушителей с холодной регенерацией надежна и проста, однако они нуждаются в большом объеме сжатого воздуха, что приводит к увеличению эксплуатационных расходов. Обычно на регенерацию адсорбента расходуется около 15 % от номинальной производительности осушителя с холодной регенерацией, что делает такие установки крайне дорогими в эксплуатации [2].

Возможным решением проблем с повышением рентабельности процесса осушки компримированного газа (воздуха), не требующим значительных материальных затрат, является применение более эффективных адсорбентов и новой высоко конкурентной технологии энергоэффективной загрузки адсорбентов в промышленные адсорбционные колонны.

Целью данной работы является разработка высокоэффективного адсорбента на основе оксида алюминия и создание энергоэффективной технологии очистки воздуха от паров воды за счёт оптимизации размера зёрен адсорбента и применения их комбинированных слоёв ($Al_2O_3$, NaX).

Для решения первой из поставленных задач был получен эффективный адсорбент на основе оксида алюминия, обладающий высокой статической (20,2 г/100г) и динамической адсорбционной емкостью (7,5 г/100см$^3$). Это достигается за счет оптимального фазового и химического состава (модифицирования сорбента катионами щелочных металлов Na). Образец модифицировали при гидратации в щелочной среде продукта центробежно-термической активации гидраргиллита (ЦТА ГГ) марки ИК-02-76 (ТУ 2175-040-03533913-2007), полученного в центробежном флаш-реакторе барабанного типа (установка ЦЕФЛАР™) [3]. Использование продукта ЦТА ГГ, полученного в реакторе с вращающейся поверхностью (барабане) нагрева, в качестве прекурсора при синтезе адсорбента позволяет снизить его себестоимость по сравнению с адсорбентом полученном по традиционной технологии с использованием «пневмотранспорта».

Для повышения эффективности системы осушки мы предлагаем использовать комбинированную загрузку слоев адсорбентов, с использованием оксида алюминия в качестве защитного слоя, а цеолита в качестве основного слоя. В этом случае на оксиде алюминия помимо адсорбции паров воды будет происходить сорбция капельной влаги и химических примесей из газа (воздуха), а в слое цеолита - глубокое осушение. Это позволит продлить срок службы цеолитов [4], обеспечить глубокую осушку и очистку компримированного газа, а при использовании разработанного алюмооксидного адсорбента повысить адсорбционную емкость такого комбинированного слоя. В ряде случаев возможно также использование в системе осушки только эффективного адсорбента на основе оксида алюминия, что позволит снизить затраты электроэнергии на нагрев воздушной смеси за счет более низкой температуры регенерации этого адсорбента по сравнению с цеолитом (300÷350 °C).

С использованием разработанного высокоэффективного алюмооксидного ($Al_2O_3$) адсорбента и эффективного промышленного адсорбента на основе цеолита (NaX) были проведены экспериментальные исследования их адсорбционных характеристик на пилотной установке при варьировании расхода воздуха (до 0,0375 м$^3$/мин), высоты засыпки слоёв (до 61 см), давления (до 6 МПа) и температуры регенерации адсорбентов в диапазоне 110÷350 °C [5].

Была разработана и апробирована математическая модель на основе описания экспериментальных данных работы адсорбера с различными слоями исследуемых адсорбентов ($Al_2O_3$, NaX) в зависимости от высоты слоя и давления, полученных на пилотной установке (объём загрузки адсорбента 2,0 литра). Полученная модель позволяет прогнозировать динамику протекания процесса в адсорберах различной мощности.

По результатам проведенных исследований предложен вариант схемного решения адсорбционной системы осушки компримированного газа в адсорберах периодического действия с неподвижным слоем осушителя (адсорбция-десорбция), заключающийся в использовании комбинированной загрузки для процессов до 0,3 МПа и однородного слоя разработанного алюмооксидного сорбента для процессов при давлении более 0,3 МПа. Для адсорбционной системы осушки, в которой используется разработанный алюмооксидный адсорбент, по итогам проведенных исследований для минимизации гидравлического сопротивления слоя (т.е. снижения энергозатрат на продувку газа) можно рекомендовать зёрна адсорбента диаметром от 2 до 6 мм (шарики) или цилиндры диаметром от 2 до 6 мм с соотношением длины зерна к его диаметру ≈ 1÷2. В комплексе все это позволит эффективно использовать преимущества адсорбционной технологии очистки сжатого воздуха от паров воды в процессе компримирования и подготовки для использования в промышленности.

**Благодарности:** Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования, проект № 0721-2020-0037.

**Литература:**

[1] Шумяцкий Ю.И. Адсорбционные процессы. [Электронный ресурс]: учеб. Пособие – РХТУ им. Д.И. Менделеева. Москва, 2005. – Режим доступа: https://www.vlsu.ru/op/fileadmin/Programmy/Magistratura/04.04.01/Metod_doc/Adsorbcija_i_adsorbcionnye_proces.pdf.

[2] Усанова О.Ю. Технологические энергоносители предприятий.[Электронный ресурс]:курс лекций для специальности 140104 «Промышленная теплоэнергетика». - М. Московский государственный индустриальный университет, - 2011 г. 118 с. – Режим доступа: https://cyberpedia.su/1x4649.html.

[3] Кругляков В.Ю., Глазырин А.В., Мещеряков Е.П., Курзина И.А., Исупова Л.А. Высокоэффективный осушитель на основе оксида алюминия // Катализ в промышленности. 2019. Т.16. №6. С. 421-429.

[4] Axens. Activated Alumina & Molecular Sieves. [Электронный ресурс]. 2002. –Режим доступа: URL: http://www.cabestisrl.com.ar/Axens%20AluminaMolecular%20Sieves.pdf.

[5] Meshcheryakov E, Kozlov M., Reshetnikov S., Isupova L., Livanova A., Kurzina I. Studies of Water-Vapour Adsorption Dynamics of High-Efficiency Desiccant Based on Aluminium Oxide and NaX Zeolite // Appl. Sci. 2020. 10, 5320; doi:10.3390/app10155320.

# СД-II-51
# Превращения органического вещества высокоуглеродистой доманиковой породы в гидротермально-каталитических процессах

Михайлова А.Н.[1,2], Каюкова Г.П.[1], Косачев И.П[1], Гареев Б.И.[2],
Насырова З.Р.[2], Варфоломеев М.А.[2]
*1 – ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия*
*2 – Казанский федеральный университет, Казань, Россия*
*stasu07@mail.ru*

Интерес к высокоуглеродистым низко проницаемым породам связан с их запасами и перспективами добычи из них сланцевой нефти. Доманиковые формации, обогащенные органическим веществом (ОВ), на территории Татарстана, относятся к малоизученным локально-нефтеносным горизонтам [1-3]. Основной причиной этого следует считать сложность освоения низко проницаемых карбонатных коллекторов, усугубляющегося присутствием глинистого и кремнистого вещества в пустотном пространстве, а также высокой степенью литологической неоднородности. Отличительной особенностью данных пород является наличие в их составе керогена – природного геополимера, образующего тесную геохимическую связь с минералами пород и микроэлементами (МЭ), которые могут оказывать существенное влияние на процессы преобразования ОВ при тепловых методах разработки доманиковых толщ. Большая часть МЭ в керогене (Ni, V, Ti, Fe, Al) обусловлена исходным ОВ, в то время как содержание таких МЭ, как Fe, Cu, Mn, Co, Mg, V и Na и др., в значительной степени определяется обогащенностью данными металлами вмещающих горных пород. Одним из способов получения сведений о природе сланцевой нефти в доманиковых отложениях, а также возможностях ее промышленного извлечения является изучение вещественного состава пород, а также моделирование процессов образования углеводородов при различных паротепловых и пиролитических воздействиях. В этом плане проведенные работы представляются важными и актуальными.

Изучена каталитическая активность железосодержащих минералов – пирита ($FeS_2$) и гематита ($Fe_2O_3$) в процессах гидротермальной деструкции ОВ высокоуглеродистой кремнисто-карбонатной породы из семилукско-мендымских (доманиковых) отложений Ромашкинского месторождения. Присутствие в реакционной системе природных катализаторов, по сравнению с исходной породой и контрольным опытом, позволило увеличить содержание в породе свободных углеводородов, а также увеличить выход из нее сланцевой нефти. В составе извлекаемой нефти содержание насыщенных углеводородов в опыте с пиритом увеличилось в 12 раз, а с гематитом – в 16 раз, при снижении в два раза содержания асфальтенов. При использовании в качестве катализатора композиции на основе карбоксилатов Fe, Co и Cu в виде 2% добавки в реакционную гидротермальную систему достигается двукратное увеличение выхода из породы сланцевой нефти с повышенной долей насыщенных и ароматических углеводородов (рис. 1).

Применение композиции карбоксилатов Fe, Co и Cu в аналогичных условиях эксперимента с с образцами карбонатно-кремнистых пород из доманиковых отложений

разных месторождений: Ромашкинского и Первомайского, показало, что выход сланцевой нефти зависит от содержания ОВ в породе и степени его геохимической преобразованности, а также от геологических условий формирования залежей, связанных с приуроченностью их к разломным зонам фундамента и осадочного чехла, которые на территории Татарстана служили каналами поступления глубинных гидротермальных флюидов, обогащенных МЭ, в доманиковые толщи.

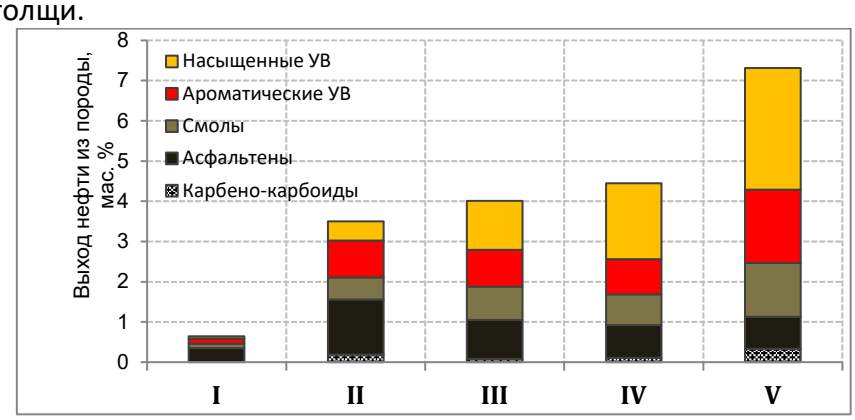



*Рис. 1. Выход и групповой состав сланцевой нефти, полученной из высокоуглеродистой кремнисто-карбонатной породы: I – исходная порода; II – контрольный эксперимент; III – эксперимент с добавкой $FeS_2$; IV – с добавкой $Fe_2O_3$; V – эксперимент с композицией карбоксилатов Fe, Co и Cu.*

Введение ионов железа, кобальта и меди в пласт доманиковых пород, различающихся минеральным составом и содержанием ОВ, интенсифицирует процесс разложения керогена и деструкции высокомолекулярных битуминозных компонентов, что приводит к новообразованию низкомолекулярных н-алканов и структурированию асфальтенов в направлении увеличения степени их карбонизации. В продуктах опытов присутствуют нерастворимые высокоуглеродистые вещества типа карбенов и карбоидов, в виде новой твердой дисперсной фазы, отличающейся от асфальтенов большей степенью ароматичности, высокой концентрацией парамагнитных центров и металлов. Установлены особенности распределения МЭ в исследуемых породах до и после каталитических экспериментов и показана высокая сорбционная способность породы по отношению к металлам Co и Cu, входящим в состав используемой композиции.

Таким образом, полученные экспериментальные данные о внутрипластовом разбавлении тяжелой сланцевой нефти доманиковых отложений легкими углеводородами, генерированными этой же толщей, и роли природных минералов в интенсификации данных процессов, позволяют прогнозировать перспективность внутрипластового преобразования ОВ доманиковых отложений с применением гидротермально-каталитических процессов.

**Литература:**

[1] *Муслимов Р.Х., Плотникова И.Н.* // Нефтяное хозяйство. 2014. № 1. С. 12-15.
[2] *Хисамов Р.*С. // Бурение & нефть. 2015. № 1. С. 40-44.
[3] *Каюкова Г.П., Михайлова А.Н., Косачев И.П., Ескин А.А., Морозов В.И.* // Нефтехимия. 2019. Т. 59. № 1. С. 28-38.
[4] *Mikhailova A.N., Kayukova G.P., Batalin G.A., Babaev V.M., Vakhin A.V.* // Journal of Petroleum Science and Engineering. 2020. Vol. 186. Article No 106699. 11 p.

# СД-II-52
# Ag-$CeO_2$/SBA-15 системы в качестве сорбентов-катализаторов для удаления летучих органических соединений из воздуха

Михеева Н.Н.[1], Зайковский В.И.[2], Мамонтов Г.В.[1]
*1 – Томский государственный университет, Томск, Россия*
*2 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*
*natlitv93@yandex.ru*

В настоящее время летучие органические соединения (ЛОС) широко применяются в различных областях промышленности в качестве прекурсоров и растворителей [1]. Однако, ЛОС оказывают разрушительное действие на окружающую среду и здоровье человека, что требует разработки эффективных методов удаления ЛОС из воздуха. Существует множество методов борьбы с выбросами ЛОС в воздух, однако многие из них весьма ограничены в применении на практике [2, 3, 4]. Большой практический интерес представляет сочетание методов сорбции и каталитического окисления ЛОС до $CO_2$ и воды. Совместное использование этих двух подходов позволит использовать системы как при комнатной, так и при повышенной температурах, что значительно расширит границы их применения. Для данного исследования были выбраны системы на основе серебра и мезопористого упорядоченного силиката SBA-15, сочетающие в себе высокую удельную поверхность SBA-15 и его уникальные сорбционные свойства, а также высокую каталитическую активность наночастиц серебра и модифицирующей добавки $CeO_2$ в реакциях окисления.

Целью настоящей работы является разработка сорбционно-каталитических материалов на основе SBA-15 с наноразмерными частицами Ag и $CeO_2$ для удаления ЛОС из воздуха. Основная идея работы состоит в использовании особой упорядоченной структуры SBA-15 в качестве нанореакторов для формирования и стабилизации частиц активного компонента (серебро и оксид церия) размером менее 5 нм, а также сорбента с высокой сорбционной ёмкостью благодаря высоким значениям удельной поверхности и объёма пор.

Для данного исследования методом темплатного синтеза с использованием триблоксополимера Pluronic P123 в качестве темплата был синтезирован SBA-15. На его основе методом пропитки по влагоемкости была приготовлена серия образцов с серебром (10 мас.%) и оксидом церия (20 мас.%). Полученные образцы исследованы комплексом физико-химических методов, оценены их сорбционные и каталитические свойства в поглощении и последующем глубоком окислении ЛОС, а также особенности взаимодействия толуола с поверхностью сорбционно-каталитических материалов.

Методами низкотемпературной адсорбции азота, РФА, ПЭМ и ТПВ было показано, что совместное использование лимонной кислоты в качестве добавки, стабилизирующей ионы $Ce^{3+}$ в растворе, и упорядоченной пористой структуры SBA-15 в качестве нанореакторов, приводит к образованию равномерно распределенных на поверхности SBA-15 частиц серебра и оксида церия размером преимущественно менее 5 нм. На рисунке 1 изображены кривые каталитического окисления метанола. Как видно из данных рисунка полученные катализаторы являются достаточно активными – 100% конверсия достигается при

температуре ниже 130 °С. Наиболее активным является катализатор, приготовленный с использованием лимонной кислоты, ($T_{98\%}$=106 °С). Это связано с равномерным распределением серебра и оксида церия на поверхности SBA-15, которое приводит к лучшему взаимодействию частиц серебра и оксида церия и благоприятно сказывается на каталитических свойствах полученных систем. Схожая картина наблюдается в реакциях окисления CO ($T_{98\%}$=72°С) и толуола ($T_{98\%}$=233 °С).

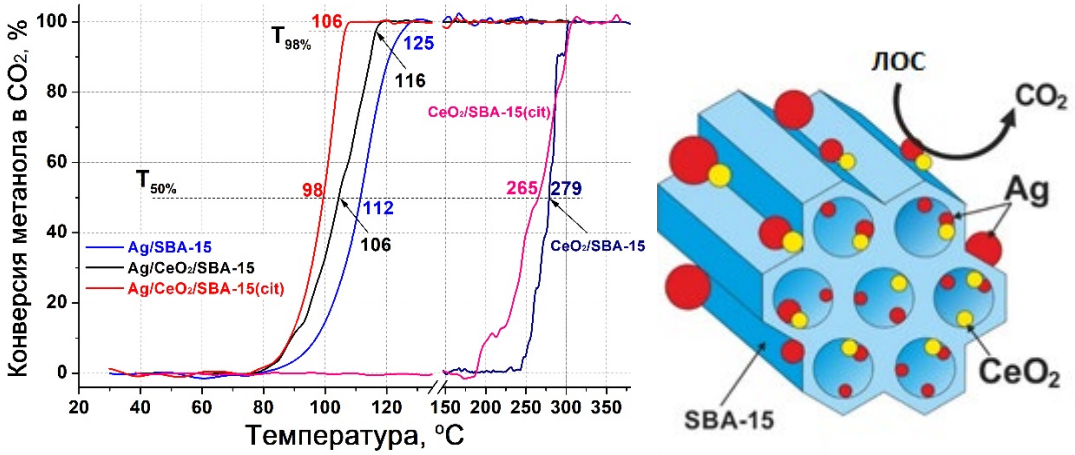



*Рис. 1. Каталитические свойства полученных катализаторов в окислении метанола*

После проведения ряда каталитических исследований были проведены исследования характера взаимодействия ЛОС с поверхностью катализаторов на примере адсорбции толуола. Исследования проводились методом ТПД толуола. Было установлено, что образец SBA-15 характеризуется температурой десорбции молекулярного толуола около 130 °С, в то время как для образца, содержащего серебро и оксид церия, характерна десорбция при более высоких температурах (выше 200 °С). Полученные данные свидетельствуют о том, что на поверхности частиц Ag и $CeO_2$ происходит хемосорбция толуола, а при нагреве выше 200 °С наблюдается выделение продуктов деструкции/окисления толуола, в первую очередь $CO_2$ и воды.

Таким образом, присутствие на поверхности SBA-15 взаимодействующих частиц Ag и $CeO_2$ обеспечивает образование химически связанного толуола, что приводит к увеличению активности катализатора в реакции глубокого окисления толуола. Показано, что катализаторы на основе композиции Ag-$CeO_2$/SBA-15 являются перспективными для использования как в качестве сорбента (при комнатной температуре), так и катализатора (при повышенных температурах) удаления летучих органических соединений из воздуха.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект №. 19-33-90189

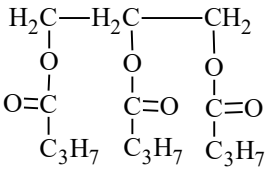
**Литература:**

[1] Yang C. et al. //Chemical Engineering Journal. 2019. V. 370 P. 1128-1153
[2] Qin L. et al. //Waste Management. 2020. V. 105. P. 317-327.
[3] Ouzzine M. et al. //Carbon. 2019. V. 148. P. 214-223.
[4] Chung W. C. et al. //Catalysis Reviews. 2019. V. 61. №. 2. P. 270-331.

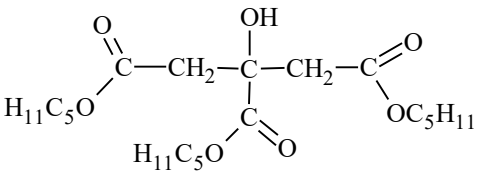
# СД-II-53
# Кислотный катализ в процессах этерификации при синтезе новых сложноэфирных продуктов на основе возобновляемого сырья

Леванова С.В., Моисеева С.В., Красных Е.Л., Сафронов С.П.
*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Самарский государственный технический университет», Самара, Россия*
*sveta_sushkova@mail.ru*

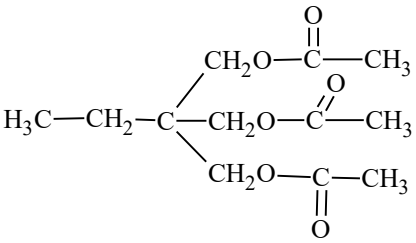
Разработали каталитические методы синтеза триэфиров на базе глицеринсодержащего отхода, образующегося при производстве биотоплива (I), лимонной кислоты (II) и этриола (III):



I - Трибутират глицерина



II - Триамилцитрат



III - Триацетат триметилолпропана

Варьирование кислотного и спиртового компонентов при их производстве позволило направленно получить широкий спектр новых технических продуктов с востребованными потребительскими свойствами, составляющих базовую основу синтетических масел пятого поколения и пластифицирующих композиций. Существующие технологии получения сложных эфиров – равновесно – ограниченные процессы этерификации с невысокой конверсией. Для преодоления термодинамических ограничений процесс проводят в избытке одного из реагентов, используя в качестве технологического приема азеотропную ректификацию, при которой химическая реакция и дистилляция проходят в одном реакторе. Такие модели достаточны, если химическая реакция проходит с высокой скоростью. Известно также, что на скорость этерификации влияют стерические факторы реагирующих молекул: с ростом объема и изомерией алкильных остатков, связанных с карбоксильной группой и спиртовым радикалом, как в нашем случае, ожидается существенное замедление. Традиционно для ускорения процессов этерификации в качестве катализаторов используют протонные кислоты или ионообменные смолы кислотного типа.

Однако, сложность заключается в том, что на сегодняшний день отсутствуют научные прогностические подходы в выборе из огромного количества предложений типов катализатора и как следствия – условий проведения и вариантов технологического оформления процесса.

Оценили возможности гомогенного и гетерогенного кислотного катализа при этерификации многоосновных кислот алифатическими низкомолекулярными спиртами ($C_2$-$C_5$) и низкомолекулярных кислот ($C_2$-$C_5$) многоатомными спиртами (глицерин, этриол) с целью получения триэфиров. На основе проведенного кинетического анализа аргументированы:

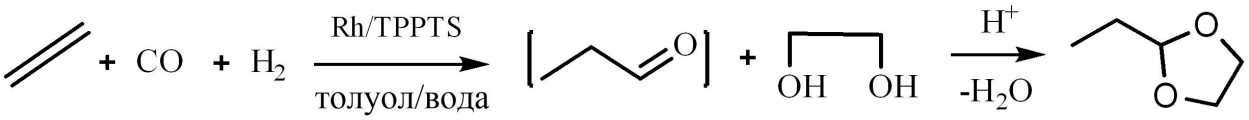
- выбор типа и количества катализатора;
- влияние структуры и исходных реагентов на скорость реакции и качество целевых продуктов;
- предложены варианты технологического оформления.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, код проекта 1-.08.00928 – Моделирование физико-химических и эксплуатационных свойств синтетических моторных масел на основе сложных эфиров многоатомных спиртов и содержание научных основ их получения.

# СД-II-54
# Тандемная реакция гидроформилирования-ацетализации для синтеза циклических ацеталей из низших олефинов и полиолов

Мацукевич Р.П., Ненашева М.В., Горбунов Д.Н.
*Химический факультет МГУ, Москва, Россия*
*mn2206@yandex.ru*

Взаимодействие полиолов с альдегидами (ацетализация) – один из наиболее перспективных способов функционализации многоатомных спиртов как синтетического, так и растительного происхождения [1]. Получаемые ацетали далее по реакции гидрогенолиза могут быть превращены в алкоксиспирты, используемые как растворители, ПАВ, смачиватели и эмульгаторы. Алкоксиспирты с короткой углеродной цепью ($C_3$-$C_4$) могут выступать в качестве аналогов этилцелозольва, соединения, широко используемого в лакокрасочной промышленности. Кроме того, ацетализацию рассматривают как стадию очистки многоатомных спиртов. Тандемная реакция гидроформилирования-ацетализации позволяет получать циклические ацетали напрямую из олефинов и полиолов [2-4], что значительно снижает капитальные затраты и технологическую сложность производства данных соединений. С точки зрения простоты отделения и повторного использования каталитической системы, перспективно исследование двухфазного процесса в гидроформилирования-ацетализации высших олефинов ($C_6$-$C_{12}$), которому были посвящены наши предыдущие исследования [5]. В настоящей работе впервые было изучено образование циклических ацеталей по тандемной реакции гидроформилирования-ацетализации из газообразных низших олефинов и полиолов различного строения. Схема тандемной реакции с участием этилена и этиленгликоля представлена ниже:




Изучено влияние температуры и pH среды на активность и селективность каталитической системы на примере данной модельной реакции, установлены значения оптимальных параметров. Число оборотов реакции при оптимизированных условиях достигает 1500 $ч^{-1}$.

Водная фаза, в которой после завершения реакции находятся родиевый комплекс и кислотный сокатализатор, может быть легко отделена от неполярной фазы, содержащей продукты реакции (ацетали и альдегиды), и использована повторно. На рис. 1 показаны результаты экспериментов по многократному использованию каталитической системы. Общий выход оксигенатов не снижается в шести последовательных опытах, таким образом, активность системы в гидроформилировании сохраняется. Выход ацеталя постепенно снижается, что может быть объяснено разбавлением водной фазы за счет выделяющейся в ходе реакции воды и некоторым смещением равновесия в реакции ацетализации в сторону исходных альдегида и полиола.

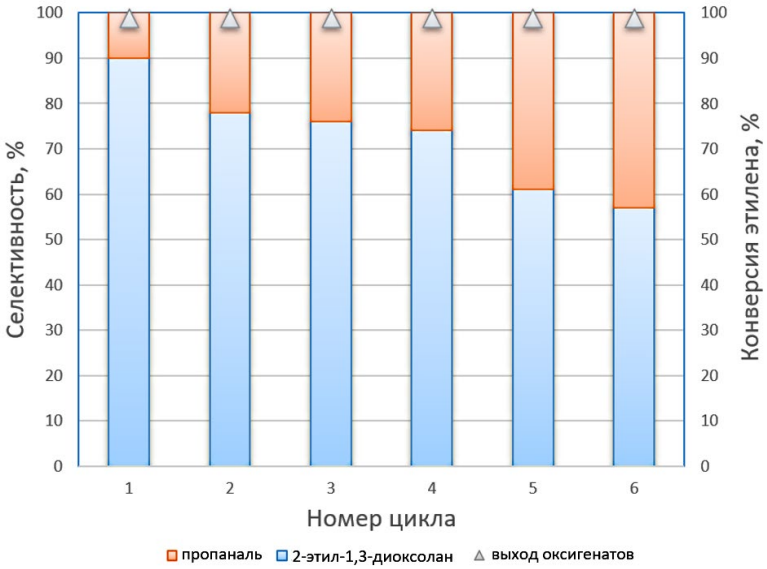
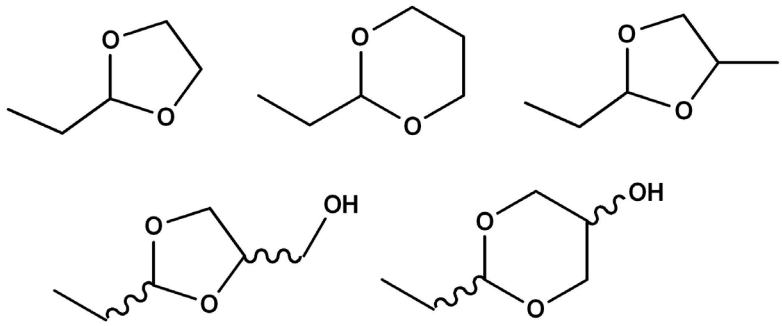



*Рис. 1. Многократное использование каталитической системы*

*Условия: первый цикл – $RhCl_3$ (0,011 ммоль), TPPTS (0,06 моль), этиленгликоль (0,71 моль), толуол (2,0 мл), вода (1,0 мл), этилен (0,023 моль), $CO/H_2$ (1:1) (общее давление 6,0 МПа), 90 °C, 2 ч;*
*циклы 2-6 – водная фаза из предыдущего цикла, этиленгликоль (0,025 моль), толуол (2,0 мл), этилен (0,023 моль), $CO/H_2$ (1:1) (общее давление 6,0 МПа), 90 °C, 2 ч*

Универсальность предлагаемого способа по сырью была исследована для ряда полиолов – 1,2-пропандиола, 1,3-пропандиола и глицерина. В результате была продемонстрирована возможность получения циклических ацеталей следующего строения:



**Благодарности:** исследование выполнено в рамках Программы развития Междисциплинарной научно-образовательной школы Московского университета "Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды"

**Литература:**

[1] Furtwengler P., Avérous, L. // Polym. Chem., 2018, 9, 4258-4287.
[2] Горбунов Д. Н., Щукина Т.В., Кардашева Ю. С., Синикова Н. А., Максимов А. Л., Караханов Э. А.// Нефтехимия. 2016. Т. 56, № 5. С. 483–488.
[3] Горбунов Д. Н., Егазарьянц С. В., Кардашева Ю. С., ., Максимов А. Л., Караханов Э. А.// Известия РАН. 2015. № 4. С. 943–947.
[4] Горбунов Д. Н., Ненашева М. В. Патент RU 2708256 C1, 05.12.2019
[5] Горбунов Д. Н., Ненашева М. В., Синикова Н. А., Кардашева Ю. С., Максимов А. Л., Караханов Э. А. // Журнал прикладной химии. 2018. Т.91. С. 859-865.

# СД-II-55
# Каталитические свойства оксидов Ni-содержащих катализаторов, приготовленных золь-гель методом, в реакции пароуглекислотной конверсии метана

Охлопкова Л.Б.[1], Сухова О.Б.[1], Керженцев М.А.[1], Исмагилов З.Р.[1,2]
*1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*
*2 – Институт углехимии и химического материаловедения Федерального исследовательского центра угля и углехимии СО РАН, Кемерово, Россия*
*mila65@catalysis.ru*

Комбинированный паровой риформинг $CH_4/CO_2$ позволяет использовать парниковые газы и генерировать синтез-газ, который служит исходным сырьем для производства синтетического жидкого топлива и основных химических продуктов. Оксидные системы $(Ce_{0.5}Mg_{0.5})_{0.8}Ni_{0.2}O_{1.4}$ – перспективные катализаторы для риформинга углеводородного сырья [1]. Катализаторы, синтезированные золь-гель методом, являются более активными и стабильными по сравнению с пропиточными и соосажденными катализаторами [2]. Добавление небольшого количества благородных металлов к катализаторам на основе неблагородных металлов повышает каталитическую активность и стабильность за счет синергетического эффекта между металлами, увеличения дисперсности активного металла, повышения восстанавливаемости, уменьшения скорости образования кокса, осажденного на поверхности катализатора. Целью данной работы являлось исследование физико-химических и каталитических свойств X/MOy (X = Ni, $Ni_{0.97}Pd_{0.03}$; M = Ce, $Ce_{0.5}Mg_{0.5}$) в реакции пароуглекислотной конверсии метана.

Образцы X/MOy катализаторов (X = Ni, NiPd; M = Ce, $Ce_{0.5}Mg_{0.5}$) были приготовлены золь-гель темплатным методом в сочетании со самосборкой, индуцированной испарением при варьировании предшественника носителя (нитрат и хлорид церия), предшественника активного компонента (нитрат никеля и наночастицы), способа введения наночастиц: З-серия, при котором наночастицы внедряются на стадии формирования золя, и П-серия, наночастицы получают полиольным методом в присутствии носителя. Катализаторы прокаливали при 500°C и активировали в восстановительной атмосфере при 800°C. Для определения взаимосвязи «параметры синтеза - структура - свойства» материалы были охарактеризованы методами низкотемпературной адсорбции азота, рентгенофазового анализа и испытаны в пароуглекислотном риформинге метана при 600-800°C и мольном соотношении $CH_4$: $CO_2$: $H_2O$: He = 1.0/0.81/0.38/2.8

Установлено, что способ функционализации оксидной матрицы, предшественники активного компонента и носителя оказывают существенное влияние на морфологию и текстурные характеристики катализаторов. Независимо от способа функционализации оксидной матрицы, синтезированные образцы являются мезопористыми материалами. Более высокие значения $S_{БЭТ}$ для $M/Ce_{0.5}Mg_{0.5}O_{1.5}$ (M= Ni, $Pd_{0.03}Ni_{0.97}$) были достигнуты для П-серии, при использовании ацетата церия в качестве предшественника носителя, наночастиц в качестве предшественника активного компонента. Средний размер пор увеличивается при использовании хлорида Ce(III) в качестве предшественника носителя и после реакции.

## СД-II-55

Исследовано влияние способа функционализации оксида, предшественников носителя и активного компонента на формы стабилизации активного компонента и его устойчивость к спеканию методом РФА. Для Mg-модифицированного диоксида церия выявлено, что независимо от способа функционализации оксидной матрицы, образцы являются двухфазными и содержат в своем составе фазу твердого раствора на основе диоксида церия и твердый раствор NiO-MgO. Допирование диоксида церия, приготовленного из хлорида церия, позволяет уменьшить размер частиц активного компонента и носителя с 20 до 10 нм и с 25 до 10 нм, соответственно. В образцах содержится грубодисперсная фаза NiO и высокодисперная фаза активного компонента, не определяемая методом РФА, поскольку содержание грубодисперсной фазы NiO увеличивается для высокопроцентных образцов и при увеличении температуры прокаливания. Для биметаллических Ni-Pd-катализаторов, при прочих равных условиях, фазовый состав соответствует Ni-катализаторам, что свидетельствует о высокодисперсном состоянии Pd. Размер частиц NiO уменьшается для 3-серии и при использовании ацетата церия в качестве предшественника носителя. В этом случае возможно образование связей Ni-O-Ce, Ni-O-Mg при формировании золя и твердого раствора $(Ce_{0.5}Mg_{0.5})_{0.8}Ni_{0.2}O_{1.4}$ в конечном образце после стадии прокаливания. Природа предшественника NiO не влияет на размер частиц активного компонента монометаллических образцов на основе Ni; при использовании как нитрата никеля, так и наночастиц, стабилизированных поливинилпирролидоном, образуется высокодисперсная фаза активного компонента.

Исследованы каталитические свойства и стабильность работы катализаторов в реакции пароуглекислотной конверсии метана в зависимости от состава катализаторов и условий их синтеза. По результатам скрининга образцов в реакции пароуглекислотного риформинга метана выявлено, что активность катализаторов увеличивается для 3-серии и при использовании ацетата церия в качестве предшественника носителя. Выявлены состав ($10\%Ni\text{-}0.5\%Pd/Ce_{0.5}Mg_{0.5}O_{1.5}$) и условия синтеза катализатора, устойчивого к зауглероживанию и обеспечивающего стабильные показатели процесса (выход целевых продуктов более 75% при конверсии реагентов не менее 75% при 750$^{o}$C).

**Благодарности:** Авторы выражают благодарность к.х.н. Ушакову В.А., Ефименко Т.Я. и Краевской И.Л. за помощь в исследовании образцов физико-химическими методами. Работа выполнена при финансовой поддержке бюджетного проекта No. АААА-А17-117041710090-3 для Института катализа им. Борескова. СО РАН.

**Литература:**

[1] А.Ю.Коренюк, А.С.Шляхтина, Е.В. Матус, О.Б. Сухова., М.А. Керженцев // Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии. VI Всероссийская научная молодёжная школа-конференция, 18-20 мая 2020 года, г. Омск, С. 76.
[2] X. Li, J. AI, W. Li, D. Li // Front. Chem. Eng. Chin. 2010. V.4. N.4. P.476–480.

## СД-II-56

# Влияние природы исходных веществ на формирование слоистого перовскита $Sr_2TiO_4$ при синтезе с использованием механохимической активации и его активность в окислительной конденсации метана

Павлова С.Н., Иванова Ю.А., Цыбуля С.В., Нартова А.В., Чесалов Ю.А., Исупова Л.А.
*Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*
*pavlova@catalysis.ru*

Одним из наиболее перспективных направлений переработки природного газа является прямое получение $C_2$-углеводородов методом каталитической окислительной конденсации метана (ОКМ) [1]. Несмотря на большое число работ в этой области до сих пор остается проблема поиска активных и стабильных катализаторов ОКМ, обеспечивающих высокий выход этана и этилена, приемлемый для осуществления этого процесса в промышленности. Среди известных катализаторов ОКМ большой интерес представляют смешанные оксиды щелочноземельных элементов со структурой перовскита, в том числе $Sr_2TiO_4$ со структурой, состоящей из перовскитоподобных слоев, разделенных слоями SrO. В условиях реакции поверхность катализатора модифицируется в результате сегрегации наночастиц SrO, что способствует его высокой активности и стабильности [2]. Для синтеза $Sr_2TiO_4$ используют различные методы: осаждение, золь-гель, твердофазный. Недавно было показано, что предварительная механохимическая активация смеси SrO и $TiO_2$ способствует получению катализатора, проявляющего более высокую активность в ОДМ, по сравнению с образцами, синтезированными «мокрыми» методами [3]. Известно, что механохимическая активация протекает более эффективно в смесях, содержащих твердые соли, кислоты, основания, по сравнению со смесями оксидов, что позволяет получать различные соединения в более мягких условиях [4]. В настоящей работе исследовали влияние природы исходных веществ ($SrCO_3$, $TiO_2$, $TiO(OH)_2$) на формирование слоистого перовскита $Sr_2TiO_4$ при синтезе с использованием механохимической активации, физико-химические свойства и активность полученных катализаторов в реакции окислительной конденсации метана.

Для синтеза образцов использовали смеси следующего состава: $SrCO_3$+$TiO_2$, $SrCO_3$+$TiO(OH)_2$, SrO+$TiO_2$, SrO+$TiO(OH)_2$. Механохимическую активацию порошков смесей исходных веществ, взятых в стехиометрических количествах, проводили в планетарной мельнице АПФ-5 в течение 10 минут с циркониевыми шарами (d=5 мм), при массовом соотношении порошок:шары=1:10. Порошки после МА таблетировали и прокаливали при 900 и 1100°C в муфельной печи. Для характеризации образцов на разных стадиях синтеза использовали термический и рентгенофазовый анализ (РФА), инфракрасную (ИКС) и рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС). Каталитическую активность в ОДМ изучали в проточном реакторе при 750-900°C и времени контакта - 0.024 сек в реакционной смеси 45% $CH_4$ в воздухе ($CH_4$: $O_2$ ~4, $N_2$=43%).

Согласно данным РФА и ИКС все продукты МА содержат исходные соединения, однако уширение рефлексов на рентенограммах и полос поглощения (п.п.) в ИК-спектрах свидетельствуют о разупорядочении их структуры. Заметное снижение интенсивности п.п. гидроксильных групп, особенно в случае $TiO(OH)_2$, указывает на протекание дегидратации, а появление широкой п.п. в области скелетных колебаний Sr(Ti)-O свидетельствует о взаимодействии исходных компонентов в процессе МА, степень которого определяется их природой. Так, более высокую реакционную способность проявляют $SrCO_3$ и $TiO(OH)_2$, содержащие карбонатные и большое количество гидроксильных групп, соответственно. Вода, образующаяся при дегидратации $TiO(OH)_2$, способствует более эффективному разрушению твердых частиц $SrCO_3$ и SrO и активирует их взаимодействие в процессе МА, которое дополнительно облегчается вследствие кислотно-основной реакции [4]. Фазовый состав

образцов после прокаливания определяется степенью взаимодействия компонентов в продуктах МА. Так, после прокаливания при 900 °С практически однофазный $Sr_2TiO_4$ образуется только из смеси $SrCO_3$+$TiO(OH)_2$, из смеси SrO+$TiO(OH)_2$ наряду с $Sr_2TiO_4$ (70%) присутствуют слоистые $Sr_3Ti_2O_7$ и $Sr_4Ti_3O_{10}$. В то же время образцы из смесей, содержащих $TiO_2$, наряду со $Sr_2TiO_4$ (~30-60%) включают $SrCO_3$ и $SrTiO_3$. В результате прокаливания при 1100°С в образцах, полученных из смесей, содержащих карбонат стронция, наблюдается только $Sr_2TiO_4$, тогда как фазовый состав образцов, полученных из смесей с оксидом стронция, мало изменяется.

Состав поверхности образцов, прокаленных при 1100°С исследовали методом РФЭС. Во всех случаях атомное отношение Sr/Ti=2.47-3.4 в поверхностном слое превышает стехиометрическую величину, что свидетельствует о сегрегации стронция. Было выявлено два основных типа поверхностного кислорода ($O_п$), относящегося к перовскиту $SrTiO_3$, образующему слои в составе $Sr_2TiO_4$, и слабосвязанному кислороду ($O_о$) в оксиде/карбонате стронция. Отношение концентрации этих форм кислорода ($O_о/O_п$= 1.44 - 1.75) зависит от фазового состава образцов: минимальное значение наблюдается для образцов, содержащих только слоистые перовскиты.

Величина конверсии метана и выход $C_2$-углеводородов для всех катализаторов растет при повышении температуры в интервале 750-900°С, при температуре выше 900°С наблюдается небольшое снижение этих параметров. Наиболее высокую суммарную селективность по $C_2$-углеводородам (~65%) при высоких степенях превращения (~25%) и, соответственно, наибольший выход показали образцы, содержащие только слоистые перовскиты. Высокая селективность этих образцов по $C_2$-углеводородам коррелирует с меньшей концентрацией стронция в поверхностном слое (Sr/Ti=2.47) и, соответственно, с большей концентрацией кислорода в составе перовскита (отношение $O_о/O_п$= 1.44). Низкая активность образцов, содержащих наряду со слоистыми перовскитами карбонат стронция, обусловлена более высокой концентрацией слабосвязанного кислорода карбонатных групп и оксида стронция в поверхностном слое, что способствует полному окислению метана и снижению селективности по целевым продуктам. Таким образом, наиболее эффективны в реакции ОКМ катализаторы, полученные при прокаливании продуктов МА, полученных из смесей, содержащих $TiO(OH)_2$, что обеспечивает получение образцов, содержащих только слоистые перовскиты $Sr_2TiO_4$, $Sr_3Ti_2O_7$, $Sr_4Ti_3O_{10}$.

**Благодарности:** Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН, проект № АААА-А21-121011490008-3.

**Литература:**

[1] В.А. Меньщиков, М.Ю. Синев// Катализ в промышленности. 2005. №1. С. 25-35.
[2] D.V. Ivanov, L.A. Isupova, E.Yu. Gerasimov, L.S. Dovlitova, T.S. Glazneva, I.P. Prosvirin//Appl. Catal. A: General. 2014. V. 485. C. 10-19.
[3] Y.A. Ivanova, E.F. Sutormina, N.A. Rudina, A.V. Nartova, L.A. Isupova//Catalysis Communications. 2018. V.117. C. 43–48.
[4] Е.Г. Аввакумов// Химия в интересах устойчивого развития. 2014. Том 22. С. 359-369.

# СД-II-57
# Сравнение каталитических показателей композитных Co-катализаторов на основе модифицированных щелочью цеолитов Beta и ZSM-5

Папета О.П., Зубков И.Н., Демченко С.С., Лавренов С.А., Яковенко Р.Е.
*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, Новочеркасск, Россия*
*olga.papeta1996@gmail.com*

Синтез Фишера-Тропша один из способов получения чистого синтетического топлива. В качестве сырья используется синтез-газ, который может быть получен из различного углеродсодержащего сырья (уголь, биомасса, природные газы, твёрдые нефтяные остатки).

В последнее время в процессе Фишера-Тропша широко используются цеолитсодержащие катализаторы, которые позволяют в одну стадию из CO и $H_2$ получать легкую синтетическую нефть. Такие катализаторы сочетают в себе помимо активного металла (Co или Fe) еще и цеолит (ZSM-5, Beta, HY, MOR и др.) на кислотных центрах которого происходят вторичные превращения углеводородов. Из-за того, что кислотные центры расположены преимущественно внутри микропор цеолитов, существует проблема диффузионных ограничений транспорта крупных молекул углеводородов в пористой системе. Решением проблемы может служить частичная деструкция цеолитов, которая позволяет создать мезопористую структуру и, тем самым, уменьшить пространственные ограничение внутри пор [1, 2].

Целью работы было исследовать влияние щелочной обработки цеолитов Beta и ZSM-5 на каталитическую активность и селективность в синтезе Фишера-Тропша.

Исходные цеолиты Beta (Si/Al=40,5) «Zeolyst International» и ZSM-5 (Si/Al = 40) производства ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов» подвергали щелочной обработке 0,1М, 0,15М раствором NaOH для изменения их пористой структуры. Образцы готовили методом механического смешивания порошков катализатора синтеза Фишера-Тропша Co-$Al_2O_3$/$SiO_2$ (фракция < 0,1 мм) и цеолита (исходного и обработанного щелочью). В качестве связующего использовали бемит. Методика приготовления катализаторов подробно описана в работе [3]. Для сравнения были приготовлены катализаторы на основе цеолитов Beta и ZSM-5 без обработки щелочью.

Активность полученных катализаторов определяли на лабораторной установке в проточном реакторе со стационарным слоем катализатора (10 $см^3$) разбавленного кварцевой крошкой (30 $см^3$) при температуре 240 °C, давлении 2,0 МПа и объемной скорости газа 1000 $ч^{-1}$, в течении 70-80 ч непрерывной работы. Активность катализаторов представлена в таблице 1.

Таблица 1 - Активность гибридных катализаторов (1,2- катализатор с исходным цеолитом Beta и ZSM-5, 3,4 – катализаторы с обработанными цеолитами 0,1 NaOH, 5,6 – катализаторы с обработанными цеолитами 0,15 NaOH)

| Образец | Степень превращения CO, % | Селективность, % | | | | Производительность по углеводородам кг/($м^3_{кат}$·ч) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $CH_4$ | $C_2$-$C_4$ | $C_{5+}$ | $CO_2$ | |
| 1 | 81,7 | 16,0 | 8,2 | 73,2 | 2,6 | 135,6 |
| 2 | 77,0 | 18,5 | 11,8 | 67,3 | 2,4 | 109,0 |
| 3 | 68,0 | 21,4 | 12,6 | 62,9 | 3,1 | 92,8 |
| 4 | 78,2 | 15,0 | 8,9 | 74,1 | 2,0 | 124,8 |
| 5 | 76,3 | 19,5 | 10,6 | 67,5 | 2,5 | 110,1 |
| 6 | 79,5 | 15,6 | 8,8 | 73,2 | 2,4 | 123,2 |

Степень превращения CO изменяется в интервале 68,0 – 81,7%. Наибольшей производительностью характеризуется образец 1 с цеолитом Beta не подвергавшийся щелочной обработке. Образец 4 (цеолит ZSM-5 подвергался обработке 0,1М NaOH) имеет наибольшую селективность по $C_{5+}$ и наименьшую селективность по $CO_2$. Наибольшее количество изомерных углеводородов в жидких продуктах синтеза обнаружено на образце 2 (цеолит ZSM-5 не подвергался обработке) изо/н= 0,8. Образцы 4,6 модифицированные 0,1 и 0,15 NaOH соответственно имеют меньшее соотношения изо/н. Иная ситуация наблюдается для катализаторов на цеолите Beta. Так, при щелочной обработке 0,1 М раствором NaOH содержание изомерных углеводородов увеличилось в 1,1 раз, а при действии 0,15 М раствором NaOH в 1,2 раза.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания, шифр заявки 2019-0990, с использованием оборудования ЦКП “Нанотехнологии” ЮРГПУ (НПИ) имени М.И. Платова.

**Литература**

[1] Yang, G., Wang, L., Jiang, H. Preparation of β zeolite with intracrystalline mesoporosity via surfactant-templating strategy and its application in ethanol-acetaldehyde to butadiene // Microporous and Mesoporous Materials. 2021. V. 316. P. 1-9.
[2] Zhu C., Gamliel D. P., Valla J.A., Bollas G.M // Fischer-tropsch synthesis in monolith catalysts coated with hierarchical ZSM-5. Applied Catalysis B: Environmental. 2021.V. 284. P. 1-12.
[3] Yakovenko R.E., Savost’yanov A.P., Narochniy G.B., Soromotin V.N., Zubkov I.N., Papeta O.P., Svetogorov R.D., Mitchenko S.A. // Catalysis science and technology. 2020. V. 10. P. 7613-7629.

# СД-II-58
# Прямой синтез ДМЭ гидрированием $CO_2$ на $In_2O_3$-содержащих катализаторах, нанесенных на галлуазитные нанотрубки

Печенкин А.А.[1,2,3], Потемкин Д.И.[2,3], Глотов А.П.[1], Собянин В.А.[2]
*1 – РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, Москва, Россия*
*2 – Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*
*3 – Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия*
*pechenkin@catalysis.ru*

В настоящее время большое внимание уделяется изучению различных способов утилизации углекислого газа в ценные химические соединения. Одним из наиболее интересных получаемых продуктов считается диметиловый эфир (ДМЭ). Диметиловый эфир как получаемый продукт интересен по двум причинам. Во-первых, он считается перспективной заменой дизельному топливу, а во-вторых, ДМЭ легко хранить и транспортировать, что делает его удобным источником водорода, поскольку по реакции паровой конверсии ДМЭ можно легко получать водородсодержащий газ, который в дальнейшем можно использовать, например, для питания топливных элементов.

Для проведения реакции гидрирования $CO_2$ в ДМЭ требуются катализаторы, обладающие двумя типами активных центров на поверхности. – это металлические компоненты для синтеза метанола и кислотные центры для его последующей дегидратации в ДМЭ. Подобная схема подразумевает возможное использование двух типов катализаторов – бифункциональных, содержащих оба типа центров на поверхности или механически смешанных систем. В настоящее время обычно используются медьсодержащие катализаторы с различными промоторами, механически смешанные с различными цеолитами.

В данном докладе рассматриваются результаты систематического исследования новых бифункциональных катализаторов на основе оксида индия, нанесенных на галлуазитные нанотрубки (ГНТ) для проведения реакции гидрирования $CO_2$ в ДМЭ. В качестве носителя и кислотного компонента в этих системах выступают ГНТ, которые представляют собой свернутые в рулон слои каолинита ($Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot nH_2O$), образующих трубки диаметром 50-60 нм с 15-20 слоями алюмосиликата в стенках. Расстояние между многослойными стенками составляет 0,7-1,0 нм, причем внешняя поверхность трубок состоит из диоксида кремния, а внутренняя поверхность диаметром 10-15 нм из оксида алюминия. Также с целью увеличения площади поверхности и увеличения кислотных центров ГНТ модифицируют с помощью МСМ-41 [1]. Полученные катализаторы были охарактеризованы комплексом физико-химических методов. Было показано, что полученные катализаторы $In_2O_3$/ГНТ и $In_2O_3$/ ГНТ/МСМ-41 состоят из частиц оксида индия, нанесенных на внешнюю поверхность нанотрубок, ответственных за синтез метанола и частиц оксида алюминия, отвечающих за дегидратацию метанола в ДМЭ.

Каталитическую активность измеряли в проточной каталитической установке со стальным реактором при 10-40 атмосферах, в температурном интервале 200–300 °C, при скорости

подачи реакционной смеси 12,000 $ч^{-1}$ и её составе $H_2$:$CO_2$ = 3:1. Результаты представлены на Рис. 1.

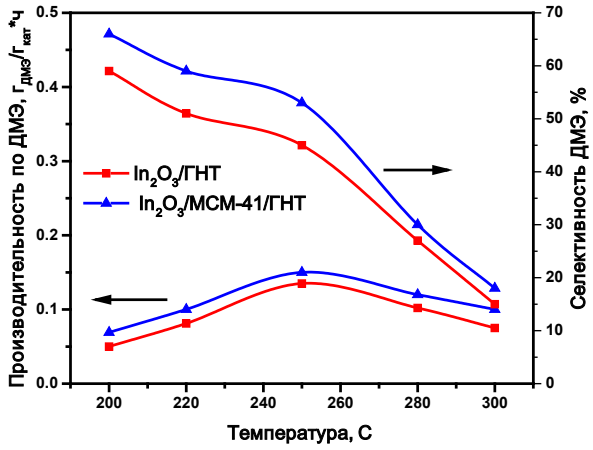



*Рис. 1. Температурная зависимость селективности и производительности по ДМЭ на $In_2O_3$/ГНТ и $In_2O_3$/ГНТ/MCM-41 катализаторах. Условия реакции: P = 40 атм, скорость подачи реакционной смеси 12000 мл/$г_{кат}$·$ч^{-1}$ $ч^{-1}$ и её состав $H_2$:$CO_2$ = 3:1.*

Было показано, что в продуктах реакции наблюдались только метанол, диметиловый эфир и CO. При этом селективность по CO не превышала 10% в исследованном температурном интервале. Наиболее эффективным катализатором оказался $In_2O_3$/MCM-41/ГНТ, на котором достигалась 53% селективность по ДМЭ и производительность по ДМЭ 0.15 $г_{ДМЭ}$/($г_{кат}$·ч) при 40 атм и T = 250 °C. При этом было показано, что данный катализатор обладал высокой стабильностью, на протяжении как минимум 40 часов. В таблице 1 приведена сравнительная активность изученных катализаторов с литературными данными.

*Таблица 1. Сравнение каталитической активности образцов с литературными данными*

| Катализатор | T, °C | P, атм | GHSV, мл/$г_{кат}$·$ч^{-1}$ | S (ДМЭ), % | W (ДМЭ) $г_{ДМЭ}$/$г_{кат}$·ч | Ссылка |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $In_2O_3$/ГНТ/MCM-41 | 250 | 40 | 40000 | 53 | 0.15 | Эта работа |
| Cu-Zn-Zr-FER | 260 | 30 | 8800 | 49 | 0.24 | [2] |

Видно, что катализаторы на основе оксида индия показывают немного меньшую активность по сравнению с медными образцами, но данная система относительно новая и её исследования находятся в начале пути. Таким образом, нанесенные катализаторы на основе оксида индия являются весьма перспективными системами для реакции прямого синтеза ДМЭ гидрированием $CO_2$.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 19-33-60056.

**Литература:**

[1] Glotov, A.; Vutolkina, A.; Pimerzin, A.; Nedolivko, V.; Zasypalov, G.; Stytsenko, V.; Karakhanov, E.; Vinokurov, V. Catalysts 10 (2020), 537.
[2] F. Frusteri, G. Bonura, C. Cannilla, G. Drago Ferrante, A. Aloise, E. Catizzone, M. Migliori, G. Giordano, Appl., Catal. B Environ. 176–177 (2015) 522–531.

# СД-II-59
# Фотокаталитическая активность гетероструктур $Bi_2O_3/Bi_2SiO_5$, синтезированных золь-гель методом

Писарцева А.И.[1], Арефьева О.Д.[1,2], Васильева М.С.[1,2]
*1 – Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия*
*2 – Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия*
*pisarceva_ai@dvfu.ru*

Гетерогенный фотокатализ в последнее время привлекает большое внимание из-за его высокой эффективности деградации токсичных органических загрязнителей [1]. На сегодняшний день перспективными являются гетероструктурные фотокатализаторы, в частности $Bi_2O_3/Bi_2SiO_5$ [2].

В настоящей работе золь-гель методом были получены гетероструктурные фотокатализаторы $Bi_2O_3/Bi_2SiO_5$ с использованием биогенного кремнезема из рисовой шелухи, и исследована их фотокаталитическая активность в реакции деградации метилового оранжевого в условиях облучения УФ светом.

Образцы фотокатализаторов $Bi_2O_3/Bi_2SiO_5$ с теоретическим массовым содержанием Bi от 10 до 70 % (X-Bi-Si, где X=10÷70 % Bi) были синтезированы золь-гель методом с последующим прокаливанием при 600 °C в течение 2,5 ч и выдерживанием при данной температуре еще 4 ч (таблица). Для получения данных катализаторов были использованы $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ и биогенный кремнезем, полученный из шелухи риса сорта «Долинный» (Приморский край, п. Тимирязевский), окислительным обжигом с предварительной обработкой 0,1 М раствором соляной кислоты [3]. Полученные катализаторы были исследованы методами ИК спектроскопии, рентгенофазового и энергодисперсионного рентгенофлюоресцентного анализов.

Таблица. Химический состав исследуемых фотокатализаторов, масс. %

| Образцы | Теоретический | | Практический | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | $Bi_2O_3$ | $SiO_2$ | $Bi_2O_3$ | $SiO_2$ | $Na_2O$ |
| 18-Bi-Si | 10 | 90 | 18,3 | 79,4 | 2,2 |
| 27-Bi-Si | 25 | 75 | 26,9 | 71,9 | 1,2 |
| 54-Bi-Si | 40 | 60 | 54,0 | 41,1 | 0,1 |
| 48-Bi-Si | 45 | 65 | 48,2 | 46,8 | 5,0 |
| 61-Bi-Si | 50 | 50 | 60,6 | 35,0 | 4,3 |
| 41-Bi-Si | 60 | 40 | 41,1 | 19,9 | 38,9 |
| 59-Bi-Si | 70 | 30 | 58,9 | 13,1 | 27,8 |

По данным ИК-спектроскопии в спектрах всех образцов присутствует полоса при 1099 $см^{-1}$, характерная для связи Si-O-Si в силикатной структуре. Также есть полоса поглощения ~ 800 $см^{-1}$, которая свидетельствует об образовании связи Bi-O-Si.

Фотокаталитическую активность образцов оценивали в реакции деградации органического загрязнителя – метилового оранжевого в условиях облучения УФ светом. Каталитический процесс проводили в ячейке объемом 100 мл. Источником УФ-облучения была УФ-лампа 100P/F. В ячейку помещали 50 мл раствора МО (pH 6,8) и катализатор. Загрузка

катализатора составляла 1 г/л. Раствор облучали при постоянном перемешивании на магнитной мешалке (625 об/мин) в течение 3 ч.

Результаты фотокаталитических испытаний при облучении образцов УФ светом приведены на рис., из которого видно, что образцы с низким содержанием кремнезема (18-Bi-Si, 27-Bi-Si) не проявляют фотокаталитическую активность. Увеличение количества оксида висмута до 48% приводит к появлению каталитической активности (48-Bi-Si). При содержании оксида висмута в образцах 54 и 61% степень деградации метилового оранжевого достигает 40 и 45% соответственно. При использовании большего количества оксида висмута (теоретическое массовое содержание 60 и 70 %), он полностью не вводится в структуру геля при этом остается большое содержание оксида натрия (таблица).

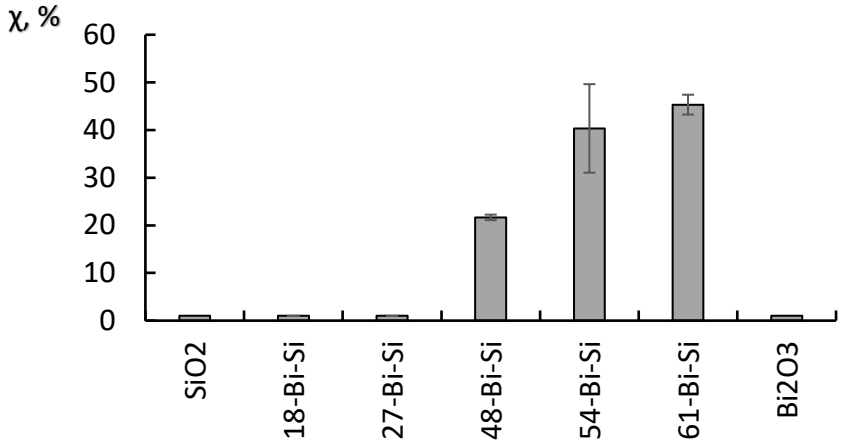



*Рис. Результаты фотокаталитических испытаний метилового оранжевого в присутствии различных образцов при УФ-облучении*

На дифрактограммах всех исследованных катализаторов присутствуют рефлексы, отнесенные к δ- и γ-$Bi_2O_3$ и $Bi_2SiO_5$, указывающие на образование гетероструктуры. Отсутствие каталитической активности образцов при низком содержании оксида висмута в образцах 18-Bi-Si, 27-Bi-Si вероятно связана с их аморфной природой, которая способствует рекомбинации электронов и дырок. Фотокаталитическая активность образцов с более высоким содержанием оксида висмута 48-Bi-Si, 54-Bi-Si, 61-Bi-Si может быть обусловлена их кристаллической структурой.

Таким образом, в работе золь-гель методом получены гетероструктурные фотокатализаторы с массовым содержанием оксида висмута от 18 до 61 %. Показано, что сформированные гетероструктуры $Bi_2O_3/Bi_2SiO_5$ проявляют фотокаталитическую активность в реакции окисления метилового оранжевого при УФ-облучении. Наиболее высокая степень деградации МО достигнута в присутствии композита с содержанием $Bi_2O_3$ 54-61%.

**Литература:**

[1] Martínez-Huitle C.A., Brillas E. // Appl. Catal.B: Environ. 2009. Т. 87. P. 105-145.
[2] Lu H., Hao Q., Chen T., L. Zhang, D. Chen, Ch. Mao, W. Yao, Y. Zhu. // Applied Catalysis B: Environmental. 2018. Т. 237. P. 59-67.
[3] Земнухова Л.А., Егоров А.Г., Федорищева Г.А. и др. // Неорганические материалы. 2006. Т. 42, № 1. С. 24-29.

# СД-II-60
# Микроволновой синтез и каталитическая активность наноразмерных оксидов молибдена и вольфрама в реакциях окисления сероорганических соединений

Поликарпова П.Д., Акопян А.В., Анисимов А.В.
*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*
*polikarpova-polina@rambler.ru*

В последнее время все большую актуальность приобретает проблема ухудшения качества добываемых углеводородных ресурсов, в частности, нефти, которая связана как с повышением доли высокомолекулярных соединений, так и с повышением содержания нежелательных компонентов, в частности, с повышением содержания серосодержащих соединений.

Указанные проблемы стимулируют как совершенствование существующих методов, основанных на гидропроцессах, так и разработку новых альтернативных методов. Среди различных альтернативных безводородных процессов наибольший интерес с точки зрения возможности практической реализации представляет метод окислительного обессеривания, позволяющий получать продукты с ультранизким содержанием серы, отвечающие самым строгим современным экологическим требованиям, в относительно мягких условиях (атмосферное давление, температура до 150°C). Разработка высокоактивных и селективных катализаторов окисления является ключевым звеном для развития метода окислительного обессеривания.

В работе в качестве катализаторов окисления сероорганических субстратов использовали наноразмерные оксиды переходных металлов, которые впервые были получены по уникальной методике методом микроволнового синтеза для получения частиц с заданным размером и дисперсностью. Данный подход позволяет проводить нанесение металлов на поверхность носителя с получением наночастиц высокой дисперсности, что позитивно влияет на активность полученного катализатора. Состав полученных катализаторов подтвержден комплексом физико-химических методов (рентгенофазовый анализ, низкотемпературная адсорбция азота, ИК-спектроскопия, элементный анализ).

Показана возможность использования синтезированных методом микроволнового излучения катализаторов в реакциях окисления различных классов сероорганических соединений (сульфиды, меркаптаны, бензо- и дибензотиофены). Исследованы закономерности превращения модельных смесей сероорганических соединений в присутствии синтезированных катализаторов, в зависимости от условий проведения процесса: температуры, времени реакции, соотношения окислитель : субстрат : катализатор.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 20-58-05002\20.

## СД-II-61

# Оптимизация способов получения солей диалкилимидазолия и их применение в каталитических процессах гидродегалогенирования и алкилирования ароматических соединений

Клименко А.С.[1,2], Приходько С.А.[1], Шабалин А.Ю.[1], Тертишников И.В.[2], Адонин Н.Ю.[1]
*1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*
*2 – Волгоградский филиал Института катализа СО РАН, Волгоград, Россия*
*spri@catalysis.ru*

Ионные жидкости (ИЖ), соли с органическими катионами и анионами различной природы, с температурами плавления ниже 100°С, представляют собой класс функциональных материалов с особыми свойствами: высокая термическая и химическая стабильность, хорошая растворимость в среде ИЖ неорганических, органических соединений и комплексов переходных металлов, отсутствие давления паров и др. Ранее нами и другими авторами было показано, что применение ИЖ в качестве реакционной среды для проведения каталитических процессов [1, 2] или компонентов каталитических систем [3,4] позволяет существенно смягчить условия проведения процесса, повысить скорость протекания реакции с сохранением при этом высокой селективности образования целевого продукта. Одним из существенных ограничений применения ИЖ в каталитических процессах в опытно-промышленных и промышленных масштабах является высокая себестоимость чистых ионных жидкостей, и как следствие, снижение экономической эффективности процессов с их участием.

В результате проведенных исследований [5] нами был оптимизирован и масштабирован способ получения смесей солей диалкилимидазолия из дешевых и широкодоступных компонентов. Исследованы физико-химические свойства данного продукта, показана возможность применения такой смеси в качестве альтернативы чистым ИЖ в процессах гидродегалогенирования полихлорароматических соединений, являющихся стойкими органическими загрязнителями, и в процессах алкилирования аренов непредельными углеводородами с целью получения линейных алкилбензолов – предшественников для получения эффективных поверхностно-активных реагентов (Рисунок 1).

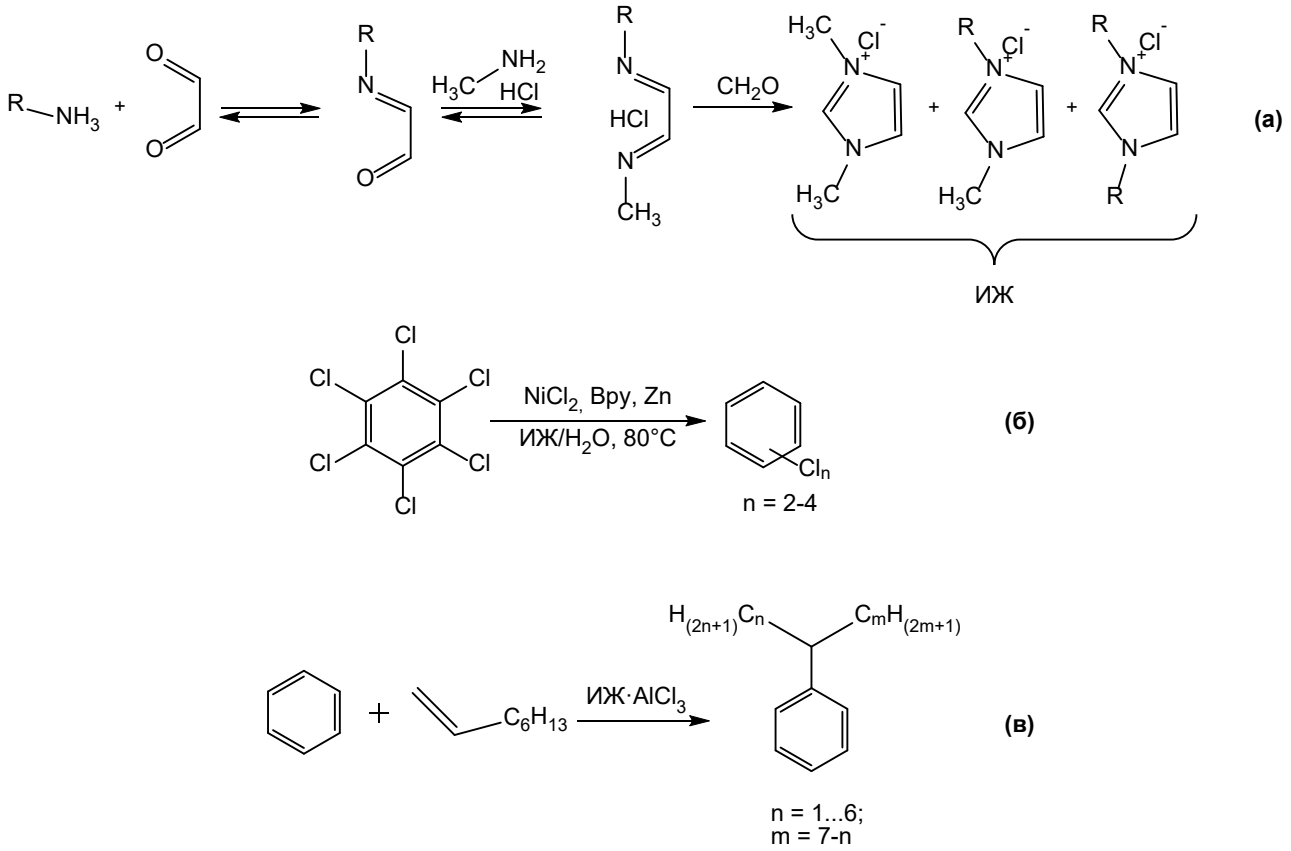



*Рис. 1. Процесс получения смесей солей диалкилимидазолия (а) и применение их в каталитических процессах гидродегалогенирования (б) и алкилирования (в) ароматических соединений.*

С помощью использования расчетных, эмпирических и экспериментальных методов подобраны основные технологические параметры, необходимые для масштабирования каталитических процессов с участием смесей солей диалкилимидазолия.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390055-8).

**Литература:**

[1] Prikhod'ko S.A., Adonin N.Y., Parmon V.N. // Tetrahedron Letters. 2010. Т. 51, № 17. С. 2265-2268.
[2] Приходько С.А., Адонин Н.Ю., Пармон В.Н. // Известия РАН, Серия Химическая. 2013. № 1. С. 34-39.
[3] Qiao C.Z., Zhang Y.F., Zhang J.C., Li C.Y. // Applied Catalysis a-General. 2004. Т. 276, № 1-2. С. 61-66.
[4] Qiao C., Cai Y., Guo Q. // Frontiers of Chemical Engineering in China. 2008. Т. 2, № 3. С. 346-352.
[5] Клименко А.С., Приходько С.А., Бескопыльный А.М., Тертишников И.В., Адонин Н.Ю. // Катализ в промышленности. 2018. Т.18. №4. С.48-56.

# СД-II-62
# Метод лазерного электродиспергирования металлов для синтеза биметаллических катализаторов

Ростовщикова Т.Н.[1], Голубина Е.В.[1], Локтева Е.С.[1], Тарханова И.Г.[1], Шилина М.И.[1], Гуревич С.А.[2], Явсин Д.А.[2]

*1 – Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
*2 – ФТИ имени А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия*
*rtn@kinet.chem.msu.ru*

Метод лазерного электродиспергирования (ЛЭД) металлов использован для синтеза биметаллических катализаторов на основе Pd, Pt, Au, Ni, Co, Mo и W, активных в окислительно-восстановительных реакциях разных типов. В их числе такие экологически важные процессы как гидродехлорирование (ГДХ) хлорорганических соединений, окисление CO и $CH_4$, окислительное обессеривание углеводородного сырья. ЛЭД отличается от стандартных методов лазерной абляции режимом формирования наночастиц в плазме лазерного факела путем деления микрокапель расплавленного металла на нанокапли вместо их «сборки» из атомов и кластеров. Физические основы метода и примеры использования ЛЭД материалов в катализе описаны в работах [1,2]. Главное достоинство метода заключается в возможности равномерного покрытия внешней поверхности носителей частицами металлов строго фиксированного размера, состава и формы, что обеспечивает высокую стабильность и эффективность катализаторов при сверхнизком (до $10^{-3}$ вес.%) содержании металлов.

Для синтеза биметаллических катализаторов методом ЛЭД использован ряд подходов. Они включают последовательное нанесение двух металлов для синтеза биметаллических $NiAu/Al_2O_3$ катализаторов ГДХ хлорбензола, а также окисления и разложения CO; использование в качестве мишени для лазерной абляции металлического сплава в синтезе NiPd катализаторов на оксиде алюминия и Сибуните для ГДХ хлорбензола и окисления CO; использование мишеней из предварительно плотно спрессованных смесей порошков Ni, Mo или W для синтеза катализаторов окисления сероуглеводородов пероксидом водорода. Кроме того, катализаторы окисления CO и метана синтезированы осаждением наночастиц Pd и Pt на модифицированные кобальтом цеолиты. Структура полученных катализаторов изучена методами СЭМ, ПЭМ, РФЭС и ИК ДО-спектроскопии. Найдены различия в строении и свойствах биметаллических катализаторов ЛЭД, их химически синтезированных и монометаллических аналогов. Рассмотрены причины синергических эффектов действия биметаллических катализаторов.

**Благодарности:** Работа выполнена при поддержке Программы развития МГУ.

**Литература:**

[1] Rostovshchikova T.N., Lokteva E.S., Golubina E.V., et al. In: Advanced Nanomaterials for Catalysis and Energy: synthesis, characterization and application, Ed. V. Sadykov, Els. Inc, 2019. P. 61-97.
[2] Ростовщикова Т.Н., Локтева Е.С., Шилина М.И. и др. // ЖФХ, 2021. Т. 95. С. 348-373.

# СД-II-63
# Микро-мезопористые катализаторы на основе природных алюмосиликатных нанотрубок галлуазита

Рубцова М.И., Боев С.С., Пимерзин А.А., Глотов А.П., Винокров В.А.
*РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва, Россия*
*artemovamai@gmail.com*

Системы состава $SiO_2$-$Al_2O_3$-$Na_2O$-$H_2O$ позволяют получать многочисленные цеолиты гидротермальным синтезом в зависимости от соотношения компонентов и условий проведения процесса. В качестве источников оксида кремния традиционно используют силикаты, коллоидный оксид кремния, тетраалкилортосиликаты, оксида алюминия – алюминаты и окись алюминия. Однако постоянно растущий спрос на цеолиты, а также все более жесткие экологические требования обуславливают поиск дешевых и экологически чистых источников кремния и алюминия для их синтеза. Поэтому в последнее время все больше внимания уделяется широкодоступным природным алюмосиликатам, таким как каолиновые глины [1]. Среди их представителей галлуазит, образованный свернутыми в трубки слоями каолина, с формулой $[Al_2Si_2O_5(OH)_4 \bullet nH_2O]$ представляется весьма перспективным, но все еще неисследованным и недооцененным прекурсором Si и Al [2].

В данной работе на основе галлуазитных нанотрубок (ГНТ) были синтезированы цеолиты типа ZSM-5, SAPO-11 и SAPO-34 методом гидротермального синтеза с применением соответствующих темплатов – бромида тетрапропиламмония, ди-н-пентиламина и гидроксида тетраэтиламмония. Полученные материалы были охарактеризованы широким спектром физико-химических анализов: рентгеноструктурный анализ, рентгенофлуоресцентный анализ, просвечивающая (ПЭМ) и сканирующая электронная микроскопия с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией, термогравиметрический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, низкотемпературная адсорбция-десорбция азота, термопрограммированная десорбция аммиака, измерение прочности.

Микрофотографии синтезированных образцов представлены на рис. 1.

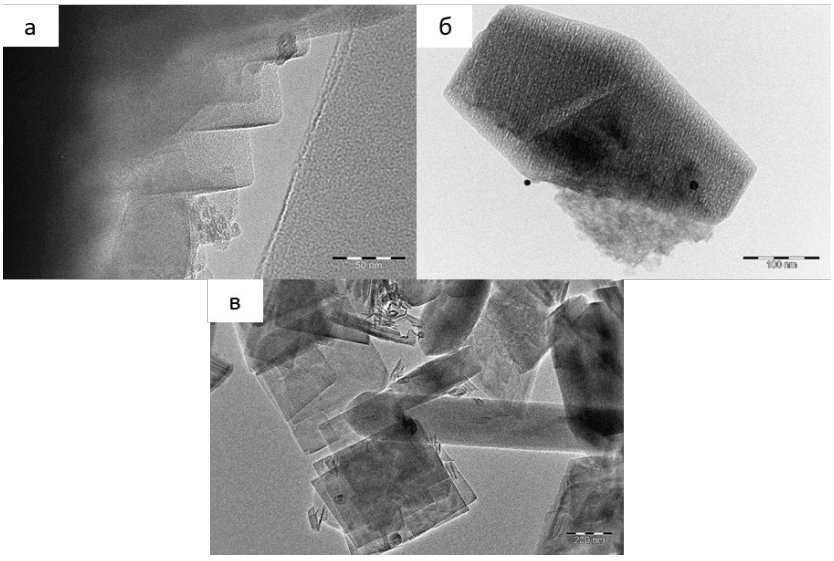



*Рис. 1. Изображения ПЭМ ZSM-5 (а), SAPO-11 (б) и SAPO-34 (в) из ГНТ*

Удельная площадь поверхности по БЭТ составила 281 $м^2/г$ для ZSM-5, 170 $м^2/г$ для SAPO-11 и 390 $м^2/г$ для SAPO-34. Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота всех синтезированных материалов относятся к смешанному I+IV типу, свидетельствующему об образовании микро-мезопористой структуры. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что галлуазит выполняет роль не только прекурсора, но и со-темплата, отвечая за образование мезопор.

На основе синтезированных материалов были приготовлены и протестированы катализаторы изомеризации ксилолов (Pt/ZSM-5), изомеризации н-алканов (Pt/SAPO-11), конверсии метанола в олефины (SAPO-34).

Все исследованные каталитические системы продемонстрировали высокую стабильность в течение 50 часов непрерывной работы, а также повышенную термическую и механическую стабильность по сравнению с промышленными аналогами.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания в сфере научной деятельности, номер темы FSZE-2020-0007 (0768-2020-0007).

**Литература:**

[1] A.Y. Atta, B.Y. Jibril, B.O. Aderemi, S.S. Adefila // Appl. Clay Sci., 2012, vol. 61, pp. 8-13.
[2] Wang, X, Gong, J, Gui, Z, Hu, T, Xu, X. // Environmental Toxicology, 2018; vol. 33: pp. 623-630.

## СД-II-64

# Влияние метода получения на физико-химические свойства, активность и селективность катализаторов низкотемпературного синтеза метанола

Румянцев Р.Н., Батанов А.А., Ильин А.А., Ильин А.П., Богомолова Е.Д., Цымбалист И.Н.
*ФГБОУ ВО Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
*rnr86@yandex.ru*

Метанол является важным химическим соединением с широким спектром применения. В 2017 году мировое производство метанола достигло 110 миллионов тонн [1]. В период с 2017 по 2021 год наблюдаются значительные темпы роста производства данного продукта [2]. В настоящее время Россия является ведущим производителем метанола в мире, традиционно ориентированным на экспорт. Выпуск метанола в России по итогам 2017 года составил 4,07 млн. т и прогнозируется, что в период 2019-2023 гг. его производство в стране будет продолжать расти [3]. В химической промышленности метанол используется в производстве формальдегида, ароматических соединений, этилена, уксусной кислоты и других химических продуктов [4].

В промышленности метанол производят из синтез-газа ($H_2/CO_2/CO$), для получения которого, в основном, используется природный газ. Сам процесс синтеза метанола проводят при температуре 200-300 °С и давлении 5-10 МПа на $Cu/Zn/Al_2O_3$ катализаторах [5].

Несмотря на то, что катализаторы и процесс синтеза метанола изучаются около ста лет, анализ литературных источников, показывает, что интерес к исследованиям в данной области продолжает возрастать, о чем свидетельствуют многочисленные работы, в том числе изданные в последние годы [6]. В большинстве работ основное внимание уделяется вопросам оптимизации процесса синтеза метанола, получению и исследованию каталитических систем.

Целью работы является исследование процессов синтеза каталитических систем и выявление корреляционных зависимостей между методом получения, физико-химическими свойствами, активностью и селективностью $Cu/Zn/Al_2O_3$ канализаторов синтеза метанола.

В докладе будут отражены данные по синтезу и сравнению свойств катализаторов, полученных традиционными методами осаждения и механохимическим синтезом. Осаждение проводили из растворов нитратов меди, цинка, алюминия. В качестве осадителя применяли растворы карбоната и оксалата аммония. Концентрацию нитратов варьировали от 0,5 до 2,0 моль/л. Затем проводили фильтрацию полученного раствора, промывку осадка, с дальнейшей сушкой при 120 °С и термической обработкой при 350 °С.

Механохимический синтез проводили в ролико-кольцевой вибрационной мельнице VM-4 (Чехия). Диаметр размольной камеры составляет 98 мм, а общий объем камеры 0,302 л. Частота колебаний составляла 930 $мин^{-1}$, амплитуда - 10 мм. Масса мелющих тел 1194 г. Масса загружаемого материала 50 г. Образцы готовились путем совместной механохимической активации: 1. Сухих порошков (оксидов меди, цинка и алюминия); 2. Нитратов меди цинка и алюминия ($Cu(NO_3)_2{\cdot}3H_2O$. $Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ $Al(NO_3)_2{\cdot}9H_2O$); 3. Нитратов меди цинка и алюминия совместно с карбонатом аммония ($(NH_4)_2CO_3$); 4. Нитратов меди цинка и алюми-

ния совместно со щавелевой кислотой $H_2C_2O_4$. Время механической активации варьировалось в интервале 1-80 мин. Полученную в результате механохимической активации смесь подвергали прокаливанию в муфельной печи при температуре 350 °С.

Установлено, что при осаждении существенное влияние на характеристики получаемых каталитических систем оказывает концентрация исходных растворов нитратов. Так, с увеличением концентрации с 0,5 до 2 моль/л наблюдается значительный рост площади удельной поверхности с 47,0 до 106,0 $м^2$/г. В процессе механохимического синтеза. так же наблюдается рост удельной поверхности, который имеет экстремальный характер. Причем существенное влияние на величину удельной поверхности оказывает как время механической активации, так и тип используемых прекурсоров для получения катализатора. Удельная поверхность варьируется от 10 до 105 $м^2$/г. Исследования каталитической активности и селективности проводились на проточной установке высокого давления ПКУ-2ВД. Каталитическая активность образцов, приготовленных рассматриваемыми в работе методами, достигает максимума при 240 °С.

В докладе будет представлен обобщенный комплекс исследований, направленный на определение влияния метода получения и физико-химических свойств на каталитическую активность и селективность. В частности будут представлены данные рентгенофазового, синхронного термического анализа, сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионного и лазерного анализа распределения частиц по размером, на основании которых будут определены оптимальные условия получения каталитических систем. На основе данных по удельной поверхности и пористости, активной поверхности меди и размерах ее частиц термопрограммированного восстановления, активности и селективности будут выявлены корреляционные зависимости между методом получения, физико-химическими и каталитическими свойствами. На основании полученных данных будет предложен малостадийный метод получения катализатора, основанный на принципах ресурсо- и энергосбережения.

**Благодарности:** Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0010) и частичной поддержке Стипендии Президента РФ, проект СП-3800.2019.1. Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ».

**Литература:**

[1] Dalena F. Senatore A., Marin A., Gordano A., Basile M., Basile A. Methanol: Science and engineering. 2017. P. 3-28

[2] Lee W. J., Bordoloi A., Patel J., Bhatelia T. // Catalysis Today. 2019. V.343. P.183-190

[3] Сосна М.Х., Заволокин К.Х, Хаманова А.А. // НефтеГазоХимия. 2018. № 3. С. 35-38

[4] Zangeneh F.T., Sahebdelfar S., Ravanchi M.T. // Journal of Natural Gas Chemistry. 2011. V. 20. N 3. P. 219-231

[5] Behrens M., Studt F., Kasatkin I., Kühl S., Hävecker M., Abild-Pedersen F., Zander S., Girgsdies F., Kurr P., Kniep P., Tovar M., Fischer R., Nørskov J., Schlögl R. // Industrial Catalysts, Science. 2012. V. 336. N 6083. P. 893-897

[6] Shanshan Dang, HaiyanYang, Pen Gao, Hui Wang, Xiaopeng Lia, Wei Wei, Yuhan Sun // Catalysis Today. 2019. V.330. P.61-75

# СД-II-65
# Биметаллические Pt-Ag/MCM-41 катализаторы восстановления нитросоединений при атмосферном давлении

Савельева А.С., Вышегородцева Е.В., Мамонтов Г.В.
*Томский государственный университет, Томск, Россия*
*blokhina_as@mail.ru*

Нанесенные Pt катализаторы широко используются в различных типах реакций восстановления, включая селективное восстановление ароматических нитросоединенийв соответствующие амины. Увеличение каталитической активности таких катализаторов может быть достигнуто при введении второго компонента, например серебра, и организации биметаллических частиц на поверхности носителя. Синергетический эффект благородных металлов, в том числе Ptи Ag, широко обсуждается в литературе [1, 2]. Одним из подходов к формированию биметаллических Pt-Ag частиц является использование мезопористых структурированных материалов, таких как MCM-41, в качестве носителя. Структура MCM-41 представляет собой упорядоченную гексагональную упаковку открытых цилиндрических пор диаметром 3-4 нм, которые могут выступать в качестве «нанореакторов» для образования высокодисперсных биметаллических частиц Pt-Ag.

Целью данной работы был синтез биметаллических Pt-Ag/MCM-41 катализаторов с различным мольным соотношением металлов и установление влияния взаимодействия нанесенных компонентов на физико-химические характеристики и каталитические свойства в реакции восстановления 4-нитрофенола до 4-аминофенола при комнатной температуре и атмосферном давлении.

Носитель MCM-41 был синтезирован гидротермальным методом из технического силиката натрия ($SiO_2/Na_2O\approx3$) с добавкой ЦТАБ в качестве темплата [3]. Приготовленный MCM-41 характеризовался $S_{уд}$1134 $м^2/г$ и узким распределением пор по размерам (максимум распределения при 3,6 нм). Биметаллические катализаторы с мольным соотношением Pt:Ag 0,5:0,5и 0,2:0,8 готовили последовательной пропиткой водными растворами $H_2PtCl_6$ и $AgNO_3$ соответствующих концентраций (содержание металлов указано в таблице). После пропитки MCM-41раствором $H_2PtCl_6$ образцы сушили и прокаливали при 500 °C, перед нанесением предшественника Ag восстанавливали в смеси 10% $H_2$/Ar при 500 °C. Pt-Ag/MCM-41 катализаторы прокаливали при 600 °C. Таким образом, была получена серия моно- и биметаллических катализаторов (Ag/MCM-41, Pt/MCM-41 и Pt-Ag/MCM-41) с массовым содержанием металлов 4,71 мас.%.

Текстурные характеристики катализаторов Pt-Ag/MCM-41 исследованы методом низкотемпературной адсорбции $N_2$. Значения $S_{уд}$ и $V_{пор}$ представлены в таблице. Реакционную способность образцов исследовали методом ТПВ-$H_2$. Предварительно окисленные образцы моно- и биметаллических катализаторов восстанавливали в смеси 10% $H_2$/Ar до температуры 600 °C со скоростью нагрева 10 °/мин. Восстановление катализаторов Pt/MCM-41 происходило в интервале 25-200 °C с максимумом поглощения $H_2$ при 88-90 °C (восстановление дисперсных оксидов Pt) и в интервале 200-500 ° C с максимумами при 320 и 410-420 °C (восстановление

окисленных состояний платины, прочно связанных с поверхностью носителя). Восстановление катализатора Ag/MCM-41 наблюдали в интервале температур 0-150 °C. Восстановление биметаллических катализаторов Pt-Ag/MCM-41 происходило до 200 °C с максимумом 130 °C. Поглощение водорода в области высоких температур не наблюдалось. Изменение профиля и сдвиг максимума поглощения $H_2$в низкотемпературную область свидетельствуют о наличиивзаимодействия между металлами.

Биметаллические катализаторы Pt-Ag/MCM-41, а также монометаллические образцы Pt/MCM-41 и Ag/MCM-41 были исследованы в реакции восстановления 4-нитрофенола до 4-аминофенола при комнатной температуре и атмосферном давлении с использованием свежеприготовленного раствора $NaBH_4$ в качестве восстановителя. Концентрацию 4-нитрофенола измеряли спектрофотометрически при λ=400 нм. Из полученных кинетических данных были рассчитаны константы скорости восстановления нитрофенола (таблица).

Таблица. Химический состав, текстурные и каталитические свойства образцов катализаторов.

| Образец | w (Pt), мас.% | w (Ag), мас.% | $S_{уд}$, $м^2/г$ | $V_{пор}$, $см^3/г$ | $k \cdot 10^{-3}$, $моль^{-1} \cdot с^{-1}$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | Pt+Ag | Pt | Ag |
| MCM-41 | - | - | 1134 | 1,14 | - | - | - |
| 0,2Pt/MCM-41 | 1,48 | - | 976 | 0,81 | 81,0 | 81,0 | - |
| 0,5Pt/MCM-41 | 3,06 | - | 946 | 0,72 | 27,7 | 27,7 | - |
| Pt/MCM-41 | 4,71 | - | 855 | 0,61 | 20,0 | 20,0 | - |
| Ag/MCM-41 | - | 4,71 | 906 | 0,85 | 225,9 | - | 225,9 |
| 0,5Pt-0,5Ag/MCM-41 | 3,06 | 1,65 | 820 | 0,60 | 390,9 | 776,0 | 787,5 |
| 0,2Pt-0,8Ag/MCM-41 | 1,48 | 3,23 | 824 | 0,60 | 1096,7 | 5351,3 | 1379,4 |

Для биметаллических Pt-Ag/MCM-41 катализаторов наблюдалось увеличение скорости реакции по сравнению с монометаллическими катализаторами Ag/MCM-41 и Pt/MCM-41. Показано, что катализатор 0,2Pt-0,8Ag/MCM-41 обладает наибольшей активностью в реакции восстановления 4-нитрофенола, что связано с формированием высокодисперсных биметаллических частиц активных компонентов. Таким образом, биметаллические Pt-Ag/MCM-41 обладают высокой активностью в восстановлении 4-нитрофенола при комнатной температуре и атмосферном давлении даже при низком содержании платины. Высокая активность биметаллических катализаторов обусловлена синергетическим действием Ag и Pt.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержкеРФФИ, проект № 20-33-70122.

**Литература:**

[1] Wisniewska J., Dziedzic I., Ziolek M.// RSC Advances. 2020. V.10. P. 14570-14580.
[2] Lu Z.S., Zhu X.Y., Meng H.B., Feng J.J., Wan, A.J. //J. Colloid Interface Sci. 2018. V.538. P. 349.
[3] Vyshegorodtseva E.V., Larichev Yu.V., Mamontov G.V. // J.Sol-Gel Sci.Tech. 2019. V.92(2). P.496.

# СД-II-66
# Риформинг попутного нефтяного газа в синтез-газ на промышленных никелевых катализаторах

Ильин В.Б., Зубков И.Н., Савостьянов А.П., Яковенко Р.Е.
*Южно - Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, Новочеркасск, Россия*
*savostap@mail.ru*

Утилизация попутного нефтяного газа (ПНГ) является актуальной задачей, так как объем добытого ПНГ только в России в 2019 г. составил 86,0 млрд м$^3$, из которых сожжено на факелах 20,3 млрд м$^3$ - в два раза больше, чем в 2016 году [1]. Одним из способов утилизации попутного нефтяного газа является его конверсия в синтез-газ для производства синтетического жидкого топлива по технологии GTL – “газ в жидкость” на модульных малотоннажных установках в местах нефтедобычи.

Конверсия осложняется непостоянством расхода и состава ПНГ. Предварительная паровая конверсия углеводородов $C_{2+}$ до метана (предриформинг) позволяет стабилизировать состав газа, подаваемого на риформинг. Термодинамическими расчётами предриформинга установлена возможность переработки различных по составу ПНГ с высокой степенью конверсии гомологов метана. Показано, что в широком диапазоне состава ПНГ (метановый эквивалент 1.8–2.6) при отношении $H_2O$ : C больше 1 отсутствует термодинамическая вероятность образования элементарного углерода[2].

Проведены термодинамические расчёты состояния равновесия и экспериментальные исследования (P = 0,1 МПа; ОСГ 2000 ч$^{-1}$; температура предриформинга 400 °C, риформинга 800 – 850 °C; отношение $H_2O$ : C=1,0 – 1,33) двухстадийной паровой и пароуглекислотной конверсии ПНГ с метановым эквивалентом 1,39 – 1,85 на промышленных никелевых катализаторах метанирования НИАП-07-01 (стадия предриформинга) и конверсии углеводородов К-905-D1 (риформинг), проявивших высокую активность в процессе конверсии сжиженных углеводородных газов [3]. Установлено, что на стадии предриформинга гомологи метана конвертируются в метан и водород практически полностью. После основного риформинга в синтез- газе остаточное содержание метана не превышает 4 %, а сумма $H_2$ и CO составляет 92 – 96 % при отношении $H_2$ : CO = 3,0 – 3,2, что выше оптимального для синтеза углеводородов.

При пароуглекислотной конверсии в тех же условиях при отношении $H_2O$ : $CO_2$ : газ равном 1,24:(0,4-0,6):1 содержание в синтез-газе целевых компонентов CO и $H_2$ составляет 90 – 94 % при отношении $H_2$:CO = 1,9 – 2,1, что соответствует оптимальному составу для синтеза углеводородов по методу Фишера-Тропша.

Состав газа и после предриформинга и после основного риформинга удовлетворительно совпадает с расчётными данными, что свидетельствует о достижении равновесия в системе и высокой селективности промышленных никелевых катализаторов.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания № заявки 2019-0990.

**Литература:**

[1] Российский статистический ежегодник. 2020: Стат.сб.// Росстат. - М., 2020 – 700 с.
[2] IlyinV. B., YakovenkoR. E., BelashovD. M., ZemlyakovN. D., Savost'yanov A. P.// Petroleum Chemistry, 2019, Vol. 59, No. 6, P. 641–649.
[3] YakovenkoR. E., Il'inV. B., Savost'yanov A. P., ZubkovI. N., Dul'nevA. V., Semenov O. A. // Catalysis in Industry, 2020, Vol. 12, No. 2, P. 119–126.

# СД-II-67
# Кристаллические и аморфные алюмосиликаты в олигомеризации олефинов $C_5$

Серебренников Д.В., Григорьева Н.Г., Кутепов Б.И.
*Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа, Россия*
*d25c25@yandex.ru*

Олигомеризация легких алкенов является перспективным путем для получения более высокомолекулярных соединений, которые используют как компоненты моторных топлив. Среди гетерогенных промышленных катализаторов олигомеризации низших олефинов наиболее распространенными являются силикофосфатные и цеолитные.

Цель данной работы – разработка эффективного гетерогенно-каталитического способа олигомеризации фракции амиленов под действием новых каталитических систем на основе модифицированных цеолитов с иерархической пористой структурой и аморфных алюмосиликатов с мезопористой структурой.

Исследовали активность, селективность и стабильность цеолитов с различной пористой структурой: H-Beta-m (микро-мезо-); H-Y-m, H-ZSM-5-m (микро/мезо/макро-), а также мезопористых алюмосиликатов (ASM) в синтезе олигомеров амиленов. Полученные результаты сравнивали с данными, полученными при олигомеризации амиленов в присутствии микропористых цеолитов H-Y, H-Beta, H-ZSM-5.

Цеолиты H-Y и H-Beta проявили высокую активность в олигомеризации фракции олефинов $C_5$. Конверсия олефинов достигает 80%, селективность образования олигомеров составляет 60–80%. В составе олигомеров ~90% приходится на долю димеров пентенов, что свидетельствуют о влиянии пространственных ограничений, создаваемых микропористой кристаллической решеткой цеолитов, на рост молекул олигомеров. Использование в олигомеризации олефинов $C_5$ цеолитных катализаторов с иерархической пористой структурой приводит к получению олигомеров с более широким молекулярно-массовым распределением (степень олигомеризации n = 2-4) при сохранении высокой каталитической активности. Мезопористые алюмосиликаты показали себя еще более активными в олигомеризации амиленов.

Определены условия получения димеров и олигомеров амиленов с высоким выходом.

Установлено, что в олигомеризации изоамиленов иерархические цеолиты и мезопористый алюмосиликат ASM более стабильны, чем микропористые цеолиты.

**Благодарности.** Работа выполнена в рамках госзадания № АААА-А19-119022290006-2 по теме «Цеолитные материалы различного структурного типа высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой — новое поколение катализаторов для синтеза практически важных нефтехимических продуктов» и при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90120.

## СД-II-68

# Высокоэффективная очистка газов в каталитическом керамическом фильтре

Красный Б.Л.[1], Красный А.Б.[1], Королев М.Н.[1], Серебрянский Д.А.[1], Сластилов А.А.[1], Тяпкова И.О.[1], Яшник С.А.[2], Шикина Н.В.[2], Хайрулин С.Р[2], Носков А.С.[2], Исмагилов З.Р.[2,3]

*1 – ООО «НТЦ «Бакор», Москва, Россия*

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

*3 – Институт углехимии и химического материаловедения ФИЦ УУХ СО РАН, Кемерово*

*sergk@catalysis.ru*

Существенными экологическими проблемами утилизации и термического обезвреживания отходов являются выбросы в атмосферу, состав и уровень которых зависит от компонентного состава отходов; количества и класса опасности отходов, образовавшихся в результате термического разложения (пиролиза).

Одним из путей решения этой задачи являются использования керамических фильтрующих элементов, которые разрабатываются в ООО «НТЦ «Бакор» с 2003 года [1-5]. В данный момент налажено производство волокнистых фильтрующих элементов, показавших свою эффективность в составе установок газоочистки, а также керамических элементов на основе оксида алюминия или карбида кремния.

Наряду с эффективной очисткой от механических загрязнений должна быть решена задача очистки отходящих газов от токсичных продуктов пиролиза, спектр которых достаточно широк, а основной вклад вносят монооксид углерода (угарный газ), остатки тяжелых углеводородов, оксиды азота и т.д. Для решения таких задач наиболее рациональным является применение каталитических методов. В Институте катализа СО РАН разработан набор технологий и катализаторов, которые успешно применялись для решения таких проблем [6-10].

Базовая научно-техническая концепция предлагаемой работы – создание материалов интегрирующих каталитические и фильтрующие свойства.

В рамках совместной работы ООО «НТЦ «Бакор» и Института катализа СО РАН создали методики синтеза таких материалов, фильтрационно-каталитические системы прошли лабораторный испытания в реакциях окисления метана, пропана, бутана и CO, восстановления оксидов азота. Показано, что среди изученных катализаторов наиболее активными в реакциях окисления являются композиции на основе оксидов MnOx-CuO и MnOx-CoOx. Технологичным оказался метод пропитки растворами солей предшественников по влагоемкости волокнистого материала (фильтра), пропитанного кремнезолем с концентрацией не более 15 мас.%. Среди приготовленных и изученных катализаторов СКВ NO аммиаком наиболее активной и стабильной оказалась композиция на основе $V_2O_5$-$MoO_3$-W, введенная в гидромассу пропитанную золем $TiO_2$.

В ООО «НТЦ «Бакор» разработана и изготовлена пилотная установка для испытаний полноразмерных высокотемпературного фильтра керамического импульсного с площадью фильтрации 9,8 м$^2$. Установка смонтирована в контейнере собственного производства. Установка рассчитана на очистку газов с температурой до 600°C. Установка оснащена самыми современными средствами измерения расхода, давления, температуры газов и лазерным

анализатором концентрации твердых частиц на выходе очищенного потока. Управление установкой может быть непосредственным через интерактивный ЖК экран, так и дистанционно через сеть интернет посредством GSM связи (рис.1).

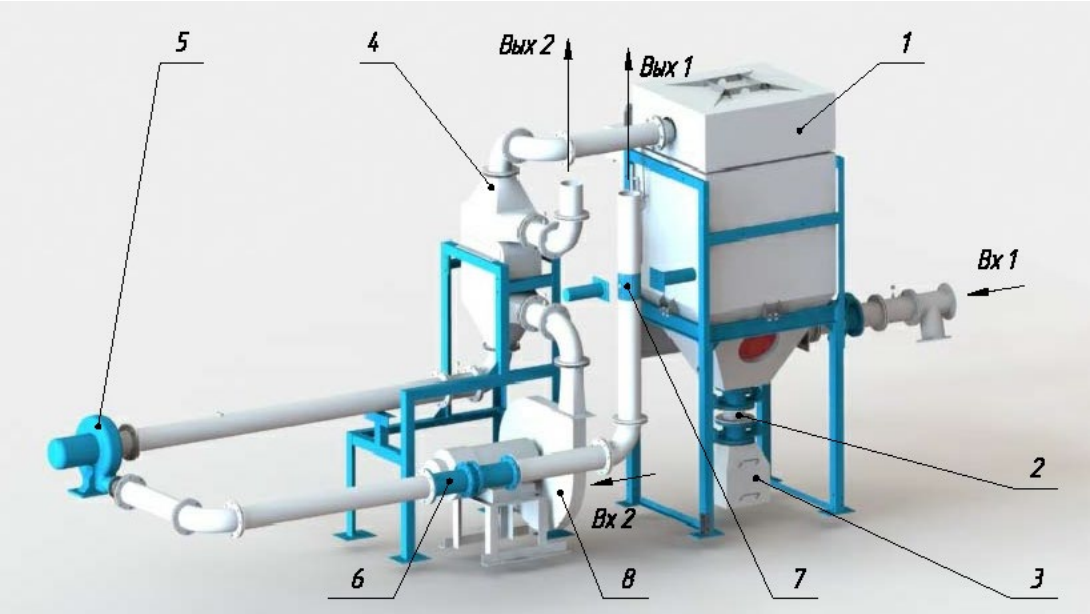



*Рис. 1. Стенд по очистке высокотемпературных газов.*
*1 - Приемный бункер, 2 - патрубок шлюзования пыли, 3 - пылесборная ёмкость, 4 - теплорекуператор, 5 - вентилятор прокачки рабочего тела, 6 - диафрагменный расходомер, 7 – лазерный пылемер. 8 - вентилятор прокачки хладагента. Вх1 - вход запылённого потока, Вх2 - вход хладагента для теплообменника, Вых1 - выход отфильтрованного потока, Вых2 - выход хладагента после теплообменника.*

В настоящее время изготавливается полноразмерный фильтр-катализатор для испытаний в составе пилотной установки при обезвреживании отходящих газов действующей установки термолиза (утилизации) нефтяных шламов.

**Литература:**

[1] Вальдберг А.Ю., Казначеева Т.О. Красный Б.Л., Тарасовский В.П. // Хим. и нефтегазовое машиностроение. 2005 №1.
[2] Красный Б.Л. Вальдберг А.Ю. // Экология Производства. 2005 № 2.
[3] Красный Б.Л., Тарасовский В.П., Красный А.Б. и др. // Новые огнеупоры, 2006(11) С. 43-48.
[4] Красный Б.Л., Киселев В.Г. и др. Патент №2307702. 10.10.2007 Бюл. №28.
[5] Красный Б.Л., Красный А.Б. и др. Патент №2371423. 27.10.2009 Бюл. №30.
[6] Ismagilov Z.R. et al. // Oxford, Blackwell Scientific Publication, 1992, P. 337-357.
[7] Ismagilov Z.R., Yashnik S.A. et al. // Topics in Catalysis., 2004 (30/31) P.293-298.
[8] Ismagilov Z.R., Yashnik S.A. et al. // Applied Catalysis B-Environmental, 2016(15) P322-336.
[9] Ismagilov Z.R., Yashniket S.A. al. // Applied Catalysis B: Environmental, 2017 (204) P89–106.
[10] Ismagilov Z.R., Yashnik S.A., Shikina N.V. et al // Materials Today Communications Journal, 2021.

# СД-II-69
# Синтез полициклических тетрагидрофурановых соединений на основе 3-карена в присутствии слоистых алюмосиликатов

Сидоренко А.Ю.[1], Курбан Ю.М.[1], Ильина И.В.[2], Волчо К.П.[2], Салахутдинов Н.Ф.[2], Мурзин Д.Ю.[3], Агабеков В.Е.[1]

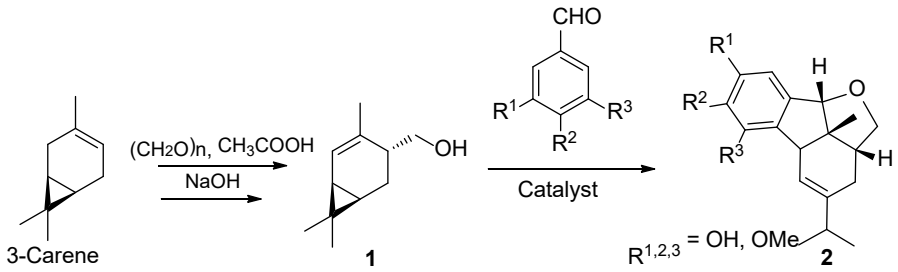
*1 – Институт химии новых материалов НАН Беларуси, Минск, Беларусь*

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

*3 – Университет Або Академи, Турку, Финляндия*

*Camphene@gmail.com*

Для синтеза полициклических соединений могут быть использованы каскадные реакции Принса-Фриделя-Крафтса [1, 2]. Так, взаимодействие терпеноида 4-гидроксиметил-2-карена **1**, синтезируемого из 3-карена, с тризамещенными бензальдегидами приводит к образованию тетрациклического продукта с тетрагидрофурановым фрагментом **2**, при этом отдельные соединения со структурой **2** обладают высокой цитотоксической активностью [2].




Реакция терпеноида **1** с 3,4,5-триметоксибензальдегидом изучена при 25°C в присутствии обработанных 10% HCl галлуазита (США) и иллита (Россия), коммерческих монтмориллонитов K-10 и K-30 (Германия), а также сильных кислот Льюиса ($BF_3 \cdot Et_2O$) и Бренстеда (Amberlyst-15). В присутствии традиционных катализаторов $BF_3 \cdot Et_2O$ и Amberlyst-15 выход продуктов **2** не превышает 51,0%, при этом на Amberlyst-15, в основном, протекает изомеризация 4-гидроксиметил-2-карена. На исследованных алюмосиликатах селективность по тетрагидрофурановому продукту **2** достигает 79,0% в случае наиболее кислотного (104,0 мкмоль/г) монтмориллонита K-10. С увеличением температуры сушки K-10 от 50 до 200°C конверсия 4-гидроксиметил-2-карена за 5,0 ч реакции возрастает от 35,0 до 96,0%, а селективность по соединению **2** – от 62,0 до 81,0% соответственно. Это указывает на то, что относительно сильная бренстедовская и льюисовская кислотность катализатора благоприятствует протеканию реакции. Таким образом, кислотные алюмосиликаты слоистого строения являются эффективными катализаторами конденсации по Принсу-Фриделю-Крафтсу для получения полициклических тетрагидрофуранов, обладающих биологической активностью.

**Благодарности**: Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ (проект № Х20Р-001) и РФФИ (проект №20-53-0004 Бел_а).

**Литература:**

[1] Sakata Y., Yasui E., Takatori K. [et. al.] // J. Org. Chem. 2018. Vol. 83. P. 9103− 9118

[2] Kurbakova S.Yu., Il'ina I.V., Mikhalchenko O.S [et. al.] // Bioorg. Med. Chem. 2015. Vol. 23. P. 1472−1480.

# СД-II-70
# α-Фосфино-α-аминокислоты: модифицированные лиганды для коммерческого процесса производства линейных α-олефинов низших фракций $C_4$-$C_{10}$ по технологии Shell Higher Olefin Process (SHOP) с участием комплексов никеля

Софьичева О.С.[1], Кагилева А.А.[1], Бузюрова Д.Н.[1], Бабаев В.М.[1], Бекмухамедов Г.Э.[2], Зуева Е.М.[3], Яхваров Д.Г.[1,2]

*1 – Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия*

*2 – Казанский федеральный университет, Казань, Россия*

*3- Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия*

*olga.sofficheva@iopc.ru*

Актуальной задачей современной металлоорганической химии является поиск новых гомогенных каталитических систем, обладающих высокой селективностью в процессах получения отдельных фракций линейных α-олефинов на основе этилена. Настоящее исследование показало, что введение α-аминогруппы в структуру α-фосфинокарбоновых кислот [1,2], являющихся эффективными лигандами нейтральных комплексов никеля, используемых в технологии SHOP, приводит к смещению молекулярно-массового распределения продуктов гомогенной олигомеризации этилена с участием комплексов никеля в сторону преимущественного образования таких фракций линейных α-олефинов, как бутен-1, гексен-1 и октен-1, содержание которых превосходит показатели классических аналогов [3].

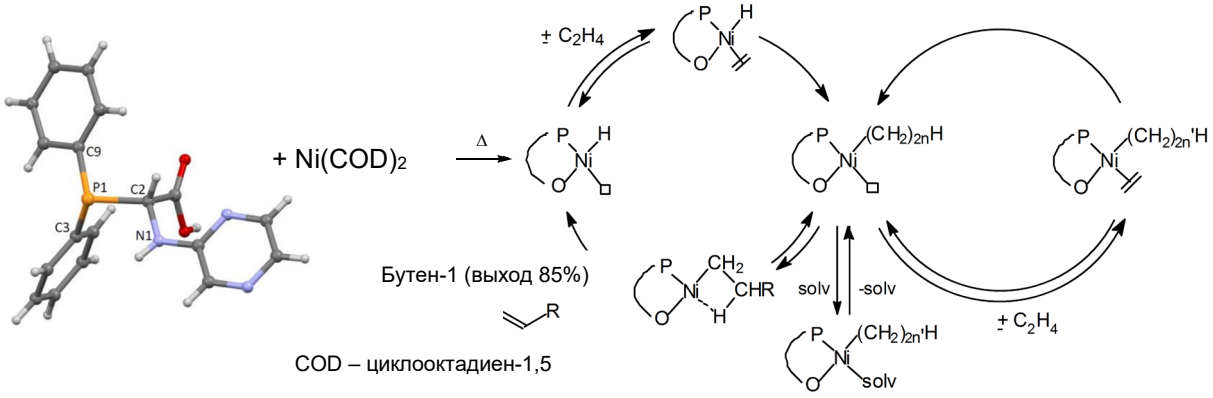



*Рис. 1. Процесс гомогенной олигомеризации этилена с участием никельорганических катализаторов на основе α-фосфино-α-аминокислот*

Так, на основе синтезированных новых *N*-замещенных α-фосфино-α-аминокислот (дифенилфосфиноглицинов) состава $Ph_2PCH(NHR)COOH$, где R = $C(CH_3)_3$, $CH_2CH_2OCH_3$, $C_6H_5$, $CH_2(2\text{-}CH_3OC_6H_4)$, 1-адамантил ($C_{10}H_{15}$), $2,5\text{-}(COOCH_3)_2C_6H_3$, $2\text{-}COOCH_3C_6H_4$, 4,6-диметил-пиримидин-2-ил, пиридин-3-ил, пиридин-4-ил, пиразин-2-ил, получены высокоэффективные никельорганические катализаторы олигомеризации этилена, приводящие к селективному образованию низших линейных α-олефинов. Методом квантово-химических расчетов молекулярных структур с учётом относительной термодинамической стабильности лигандов

[4], а также предположительно образующихся комплексов никеля на их основе, установлено влияние заместителя при α-аминогруппе на никелевый центр, а также экспериментально выявлены основные параметры (температура, давление и т.д.) позволяющие проводить тонкую настройку молекулярно-массового распределения образующихся олигомеров. Также впервые, на примере α-фосфино-α-аминокислот *N*-(пиразин-2-ил)-α-дифенил-фосфиноглицина и *N*-(2-метоксибензил)-α-дифенилфосфиноглицина показана возможность использования фосфорилированных производных природных α-аминокислот для селективной димеризации и тримеризации этилена с образованием бутена-1 (выход > 85%) и гексена-1 (выход > 65%) в качестве основных продуктов процесса.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 19-29-08051.

**Литература:**

[1] Peulecke N., Yakhvarov D.G., Heinicke J.W. // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. P.1507.
[2] Bekmukhamedov G.E., Sukhov A.V., Kuchkaev A.M., Yakhvarov D.G. // Catalysts. 2020. V.10. P.498.
[3] Soficheva O.S., Bekmukhamedov G.E., Dobrynin A.B., Heinicke J.W., Sinyashin O.G., Yakhvarov D.G. // Mendeleev Commun. 2019. V.29. P.575-577.
[4] Soficheva O,S., Nesterova A.A., Dobrynin A.B., Zueva E.M., Heinicke J.W., Sinyashin O.G., Yakhvarov D.G. // Mendeleev Commun. 2020. V.30. P.516-518.

# СД-II-71
# Применение биметаллических Fe-Cu катализаторов в селективном гидрировании сложных эфиров

Стрекалова А.А.[1,2], Шестеркина А.А.[1,2]
*1 – Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия*
*2 – Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия*
*anna.strelkova1994@mail.ru*

Реакции гидрирования сложных эфиров до соответствующих спиртов относят к числу наиболее значимым процессам в синтетической органической химии и нефтехимии. Спирты широко применяются в качестве растворителей, при производстве ПАВ и лекарственных препаратов. Традиционно получение спиртов путем восстановления соответствующих сложных эфиров осуществляется либо в присутствии стехиометрических восстановителей, таких как сложные гидриды и бораты Na и Li, которые приводят к большому количеству отходов и крайне небезопасны [1], либо в присутствии токсичных катализаторов на основе хромита Cu и Zn (катализаторы Адкинса), которые протекают в жестких условиях с температурами в диапазоне 200-300 ° С и давлением $H_2$ 140-300 бар [2]. Таким образом с целью улучшения процесса с точки зрения экономической эффективности и воздействия на окружающую среду необходима разработка доступных высокоэффективных нетоксичных каталитических систем.

Нами для селективного гидрирования сложных эфиров были предложены биметаллические Fe-Cu катализаторы, нанесенные на носители $SiO_2$ – КСКГ ($S_{уд.}$ = 108 м$^2$/г) и α-$Al_2O_3$ ($S_{уд.}$ = 240 м$^2$/г). Образцы катализаторов были приготовлены методом последовательной пропитки по влагоемкости носителей водными растворами нитратов соответствующих металлов с последующей сушкой при 110 °С, а затем прокаливанием образцов при 300°С в атмосфере воздуха, также некоторые образцы были восстановлены в токе $H_2$ при 400°С. В качестве модельного субстрата был выбран 3-метил-3-бутен-1-ил ацетат, целевым продуктом являлся непредельный спирт - 2–метил-1-бутен-4-ол.

Реакцию селективного гидрирования 3-метил-3-бутен-1-ил ацетата проводили в сравнительно мягких условиях для данной реакции в автоклаве при температуре 170 °С и давлении водорода 2МПа в среде метанола.

Биметаллические железо - медные образцы значительно превосходили по каталитическим свойствам монометаллические образцы – сравнения. Лучшие результаты по селективности образования непредельного спирта 2–метил-1-бутен-4-ола (68 %) при полной конверсии 3-метил-3-бутен-1-ил ацетата были получены в присутствии катализатора биметаллического 5%Fe-5%Cu/$SiO_2$ за 4 часа проведения реакции. Синтезированные образцы были исследованы методом ТПВ-$H_2$, РФА, ПЭМ, СЭМ.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук МК-3311.2021.1.3.

**Литература:**

[1] A. M. Smith and R. Whyman, Review of Methods for the Catalytic Hydrogenation of Carboxamides. // Chem. Rev., (2014), 114, 10, 5477.
[2] H. Adkins and R. Connor, The Catalytic Hydrogenation Of Organic Compounds Over Copper Chromite. // J. Am. Chem. Soc., (1931), 53, 3, 1091.

## СД-II-72
## Гидролитическое гидрирование инулина в маннит с использованием магнитноотделяемого катализатора

Манаенков О.В., Кислица О.В., Раткевич Е.А., Матвеева В.Г., Косивцов Ю.Ю., Сульман М.Г.
*Тверской государственный технический университет, Тверь, Россия*
*ovman@yandex.ru*

Маннит является важным сырьём и широко используется в производстве лекарственных и фармацевтических препаратов, жидкого топлива, в химической и пищевой промышленности, в биотехнологии [1, 2]. Инулин – полисахарид, получаемый из растительной биомассы. Он является альтернативным источником сырья для химической промышленности. Один из возможных вариантов конверсии инулина – это гидролитическое гидрирование с получением маннита (рис. 1).

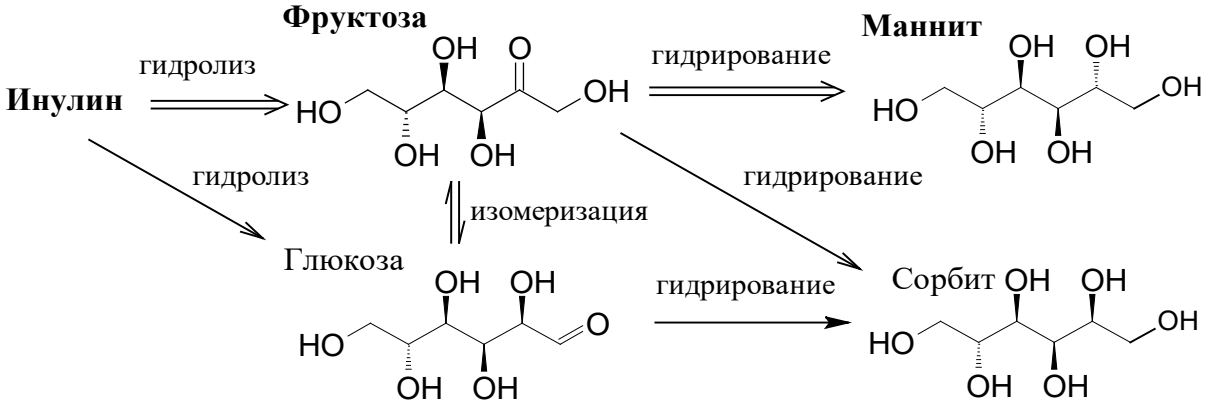



*Рис. 1. Схема реакции гидролитического гидрирования инулина [3]*

В данной работе для процесса гидролитического гидрирования инулина до маннита был предложен Ru-содержащий катализатор на основе частиц $Fe_3O_4$-$SiO_2$, обладающих магнитными свойствами. В ходе исследований варьировались основные параметры процесса, такие как температура, время реакции, парциальное давление водорода, соотношение Ru/инулин.

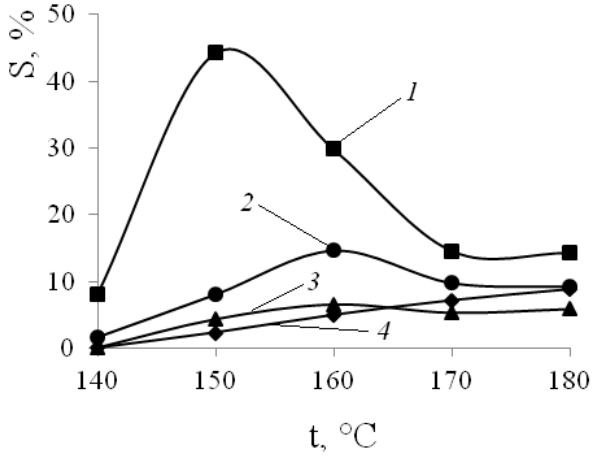



*Рис. 2. Зависимость селективности по манниту (1), сорбиту (2), глицерину (3) и пропиленгликолю (4) от температуры процесса*

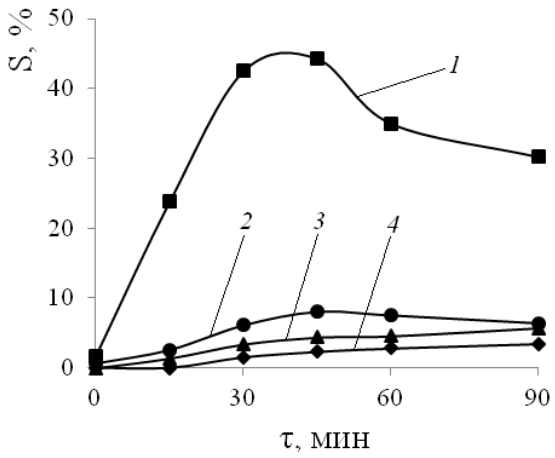



*Рис. 3. Зависимость селективности по манниту (1), сорбиту (2), глицерину (3) и пропиленгликолю (4) от времени процесса*

Проведенные исследования продемонстрировали эффективность применения и высокую активность разработанных магнитноотделяемых Ru-содержащих катализаторов в процессе гидролитического гидрирования инулина. Магнитные свойства катализатора позволяют легко отделять его от реакционной массы.

Было исследовано влияние параметров процесса на селективность по манниту. Максимальное значение селективности (44,3 %) была получена при условиях: 0,1167 ммоль Ru на 1 г инулина; 30 мл $H_2O$; 150 °C; P($H_2$) 60 бар, 45 мин. Конверсия инулина при этом составила 100 %. Предложенный катализатор показал высокую стабильность в гидротермальных условиях процесса при кратном использовании.

Высокая селективность по манниту и 100 %-ная конверсия инулина обусловливают перспективность использования Ru-содержащих магнитно-отделяемых катализаторов в процессах конверсии биомассы в сырьё для химического синтеза и производства биотоплива второго поколения.

**Благодарности:** Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ (20-08-00079, 19-08-00414, 18-29-06004) и РНФ (проект 19-19-00490).

**Литература:**

[1] Imhof P.J. Van der Waal in: Catalytic Process Development for Renewable Materials, Wiley-Vch, Weinheim, Germany 2013.
[2] Bereczki D., Liu M., Fernandes do Prado G., Fekete I. // Cochrane Database of Systematic Reviews. 2007. Issue 3. Art. No.: CD001153.
[3] Rinaldi R. Catalytic Hydrogenation for Biomass Valorization. RSC Publishing, 2014. 310 p.

## СД-II-73

# Селективное гидрирование фурфурола: каталитические свойства наночастиц металлов, стабилизированных в порах сверхсшитого полимера

Матвеева В.Г.[1,2], Сальникова К.Е.[1,2], Ларичев Ю.В.[3,4], Быков А.В.[1], Сидоров А.И.[1], Сульман М.Г.[1,2]

*1 – Тверской государственный технический университет, Тверь, Россия*

*2 – Тверской государственный университет, Тверь, Россия*

*3 – Институт катализа СОРАН, Новосибирск, Россия*

*4 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*

*matveeva@science.tver.ru*

В последние годы большое внимание уделяется разработке экологически чистых процессов переработки биомассы для синтеза различных химических веществ. Фурфурол (ФФ) – широко используемое вещество, получаемое дегидратацией ксилозы (побочный продукт сельского хозяйства и деревообработки) [1], продуктами гидрирования которого, являются фурфуриловый спирт (ФС), тетрагидрофуриловый спирт, циклопентанон и другие (Рис. 1) [2]. Фурфуриловый спирт применяется в лакокрасочном производстве, в качестве растворителя и прекурсора при производстве стекловолокна и полимербетона [3]. При гидрировании ФФ обычно используются гетерогенные катализаторы в связи с их высокой стабильностью, легкостью отделения от реакционной среды и возможностью вторичного использования [4].

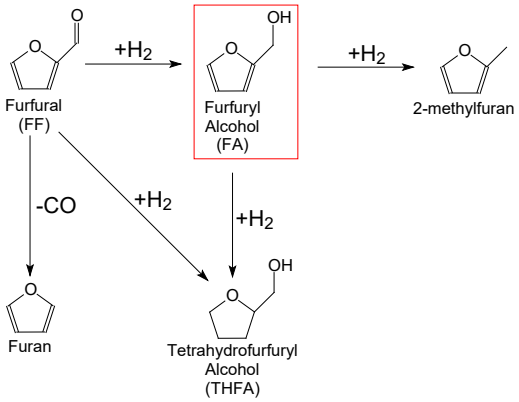



*Рис. 1. Схема гидрирования фурфурола*

Гетерогенные катализаторы на основе переходных и благородных металлов (Pt, Pd, Ru, Ni, Cu и др.) используются при гидрировании фурфурола как в жидкой, так и в газовой фазе [5]. Наиболее часто используемые катализаторы из благородных металлов при гидрировании FF основаны на металлосодержащих наночастицах (НЧ), стабилизированных различными носителями [6], такими как углерод [7] и оксиды металлов, включая мезопористые твердые вещества и модифицированные переходными металлами [8, 9]. Пористые сшитые полимеры показали множество преимуществ в качестве носителей катализаторов, включая контролируемую пористость и высокую прочность на растяжение, то есть повышенную стойкость к истиранию. В нашей предыдущей работе НЧ благородных металлов были сформированы в коммерчески доступном микро -мезопористом сверхсшитом полистироле (СПС) и изучены в различных каталитических процессах органического синтеза [10-12].

Данная работа посвящена исследованию селективного гидрирования ФФ в ФА в присутствии моно-(Ru, Pd, Cu) и биметаллических (Pd-Cu) катализаторов, стабилизированных СПС. Для синтеза каталитических систем использовались различные соединения металлов. Показано, что природа прекурсора влияет на размер наночастиц металлов и их каталитические свойства. Представлены результаты физико-химических исследований синтезированных катализаторов методами низкотемпературной адсорбции азота, рентгенофлуоресцентного анализа, просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, малоуглового рентгеновского рассеяния. Высокие каталитические характеристики наряду с исключительной стабильностью катализаторов делают их очень перспективными в практическом применении.

**Благодарности:** Авторы благодарят Dr. Людмилу Бронштейн за помощь в изучении катализаторов методом просвечивающей электронной микроскопии. Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 19-19-00490), РФФИ (проект № 20-08-00433, 19-38-90049). Сальникова К.Е. благодарит программу УМНИК (грант 50098). Физико-химические исследования проведены с использованием оборудования ЦКП ВТАН НГУ.

**Литература:**

[1] Liu P., Qiu W., Zhang C., Tan Q., Zhang C., Zhang W., Song Y., Wang H., Li C. // ChemCatChem. 2019. Vol. 11. P. 3296–3306.
[2] Salnikova K.E., Matveeva V.G., Larichev Y.V., Bykov A.V., Demidenko G.N., Shkileva I.P., Sulman M.G. // Catal. Today. 2019. Vol. 329. P. 142-148.
[3] Bagnato G., Figoli A., Ursino C., Galiano F., Sanna A. //J. Mater. Chem. A 2018. Vol. 6. P. 4955–4965.
[4] Nguyen-Huy C., Lee H., Lee J., Kwak J. H., An K. // Appl. Catal. A 2019. Vol. 571. P. 118–126.
[5] Lange J.-P., van der Heide E., van Buijtenen J., Price R., // ChemSusChem. 2012. Vol. 5 (1). P. 150–166.
[6] Lee J., Woo J., Nguyen-Huy C., Lee M. S., Joo S. H., An K. // Catal. Today 2020. Vol. 350. P. 71–79.
[7] Kosydar R., Duraczynska D., Gurgul J., Krysciak J. -Czerwenka, Drelinkiewicz A. // React. Kinet. Mech. Catal. 2019. Vol. 126. P. 417–437.
[8] Yi Z., Xu H., Hu D., Yan K. // J. Alloys Compd. 2019. Vol. 799. P. 59–65.
[9] Mironenko R. M., Talsi V. P., Gulyaeva T. I., Trenikhin M. V., Belskaya O. B. // React. Kinet. Mech. Catal. 2019. Vol. 126. P. 811–827.
[10] Bronstein L.M., Matveeva V.G., Sulman E.M. Nanoparticulate Catalysts Based on Nanostructured Polymers. Nanoparticles and Catalysis Ed. Didier Astruc' Wiley-VCH, Weinheim, 2007, 640 pp.
[11] Sapunov V.N., Grigoriev M.Ye., Sulman E.M., Konyaeva M.B., Matveeva V.G. // J. Phys. Chem. A. 2013. Vol. 117. P. 4073−4083.
[12] Matveeva V.G., Sulman E.M., Manaenkov O.V., Filatova A.E., Kislitza O.V., Sidorov A.I., Doluda V.Y., Sulman M.G., Rebrov E.V. // Catalysis Today. 2017. Vol. 280. P. 45-50.

# СД-II-74
# Разработка катализаторов Zr/SBA-15 для процессов межмолекулярного переноса водорода для получения гамма-валеролактона из левулиновой кислоты

Сычев В.В.[1], Еремина А.О.[1], Зайцева Ю.Н.[1], Таран О.П.[1,2]
*1 – ИХХТ СО РАН, Красноярск, Россия*
*2 – СФУ, Красноярск, Россия*
*sychev.vv@icct.krasn.ru*

Гамма-валеролактон (ГВЛ) — платформенная молекула, являющаяся одним из наиболее ценных химических веществ, получаемых из лигноцеллюлозной биомассы. ГВЛ может использоваться для получения химических продуктов с высокой добавленной стоимостью, биополимеров, моторных топлив, топливных присадок. Гамма-валеролактон является многообещающей заменой токсичным полярным апротонным растворителям, характеризуется низкой температурой плавления (-31°C), высокими температурами кипения (207°C) и вспышки (96°C), низкой токсичностью и низким давлением паров (0.65 кПа). ГВЛ стабилен, смешивается с водой в любых соотношениях, не формирует азеотропов. ГВЛ привлекает к себе все больше внимания, а число публикаций, посвященным методам его получения и возможными областями применения, неуклонно растет [1].

Получение ГВЛ проводят посредством гидрирования левулиновой кислоты и ее эфиров с использованием различных восстановителей. Применение молекулярного водорода называют прямым гидрированием, альтернативой которому является использование спиртов в качестве растворителя и источника водорода. В этом случае процесс реализуется путем каталитического переноса водорода через реакцию Меервейна — Понндорфа — Верлея (МПВ), данный процесс также называют трансферным гидрированием или РПВ (реакция переноса водорода) - гидрированием. Одним из преимуществ РПВ - гидрирования является возможность использования катализаторов на основе неблагородных металлов в относительно мягких условиях реакции. Одними из наиболее перспективных катализаторов переноса водорода являются катализаторы на основе Zr [2].

Целью данной работы является разработка твердых катализаторов процессов межмолекулярного переноса водорода на основе мезопористого силиката SBA-15, содержащего наночастицы Zr.

Синтезированы 2 серии катализаторов на основе диоксида циркония, закрепленного на мезопористом силикатном материале SBA-15 методами: послойного нанесения и соосаждения [3,4]. Катализаторы Zr-SBA-15 исследованы методами адсорбции $N_2$, РФС, РФА, ПЭМ, ИКС, UV-vis, $pH_{тнз}$.

Методом рентгенофазового анализа подтверждено, что мезопористая структура SBA-15 сохраняется после нанесения Zr. Методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии удалось установить, что метод послойного нанесения позволяет нанести большее количество циркония на SBA-15, по сравнению с методом соосаждения.

## СД-II-74

Испытания, полученных серий катализаторов, в реакции межмолекулярного переноса водорода проводили в автоклаве, при автогенном давлении в диапазоне температур (130-190 °C). В качестве растворителя и источника водорода использовали изопропанол, в качестве субстрата использовали левулиновую кислоту и алкиллевулинаты.

Максимальный выход ГВЛ (свыше 90 мол.%), достигнут при использовании катализаторов, полученных методом послойного нанесения (Рис. 1, а). На катализаторах, полученных методом соосаждения максимальный выход ГВЛ составил 71.6 мол.% (Рис. 1, б).

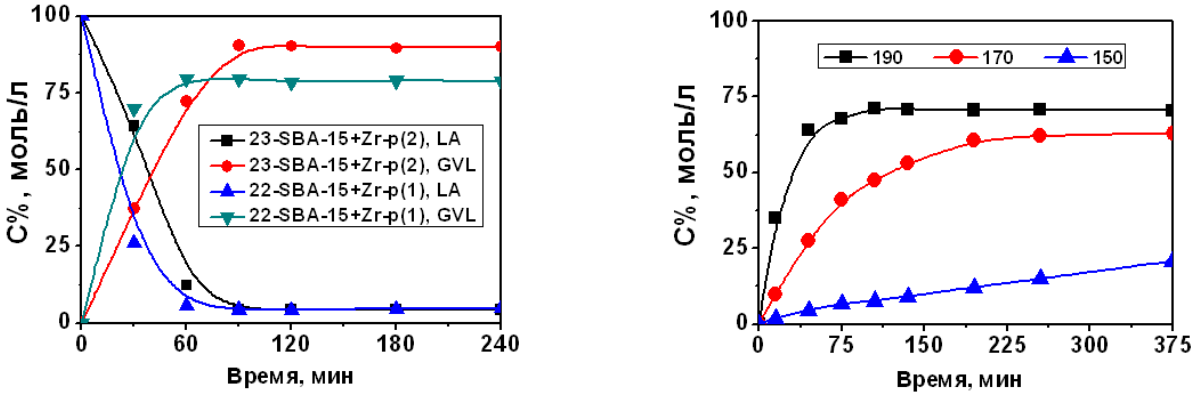



*Рис. 1. Кинетика РПВ гидрирования ЛК до ГВЛ в изопропаноле*
*Условия реакции: ЛК 0.44 г, кат. 0.64 г, 35 мл i-PrOH, а – 190 °C, б –катализатор 14-SBA-15+Zr+F-p.*

Установлено, что понижение температуры реакции с 190°C до 170, 150°C сопровождается снижением селективности процесса, что приводит к снижению выхода ГВЛ до 55 и 18 мол.%, соответственно, при сохранении неизменно высоких значений конверсий ЛК (свыше 99 мол.%). Снижение температуры реакции до 130°C привело к снижению конверсии ЛК до 72.2 мол.% и полному отсутствию образования ГВЛ (Табл. 1).

*Табл. 1. РПВ - гидрирование ЛК до ГВЛ в изопропаноле.*

| Катализатор | T, °C | конв. ЛК | сел. к ГВЛ | Выход ГВЛ, мол. % |
|---|---|---|---|---|
| 23-SBA-15+Zr+F-p * | 190 | 95.8 | 94.3 | 90.3 |
| 22-SBA-15+Zr+F-p * | | 95.7 | 83.2 | 79.6 |
| 14-SBA-15+Zr+F-p ** | | 99.4 | 71.6 | 71.1 |
| | 170 | 99.8 | 55.1 | 55.0 |
| | 150 | 99.7 | 25.3 | 18.3 |
| | 130 | 72.2 | 0.0 | 0.0 |

*Условия реакции: ЛК 0.44 г,* кат. 0.64 г, 35 мл i-PrOH;
* – катализаторы, полученные методом послойного нанесения;
** –катализатор 14-SBA-15+Zr+F-p полученный методом соосаждения.

**Благодарности:** Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 20-03-00636).

**Литература:**

[1] Alonso, D.M., Wettstein S.G., Dumesic, J.A. Green Chem. 15 (2013) 584.
[2] Osatiashtiani, A., Lee A.F., Wilson, K. J Chem Tech & Biotech. 92 (2017) 1125.
[3] Iglesias J., Melero J. A., Morales G., Paniagua M., Hernández B., Osatiashtiani A., Lee A. F.Wilson K. Catalysis Sci Tech. (17) 2018 4485.
[4] Cecilia J. A., García-Sancho C., Mérida-Robles J. M., Santamaría-González J., Moreno-Tost R.Maireles-Torres P. Cat Tod.(254) 2015, 43.

# СД-II-75
# Катализатор на основе нанесенных на оксид графена наночастиц Ag и $CeO_2$ для восстановления 4-нитрофенола

Таратайко А.В., Мамонтов Г.В.
*Томский государственный университет, Томск, Россия*
*taratayko1997@mail.ru*

Катализаторы на основе наночастиц серебра представляют большой интерес в «зеленой» химии, обладая такими свойствами как относительно низкая стоимость, низкотемпературная активность, отсутствие токсичности, простота в приготовлении и модифицировании [1]. Введение $CeO_2$ в серебросодержащие системы способствует повышению каталитической активности за счет взаимодействия металл–оксид, которое ведет к перераспределению электронной плотности на межфазной границе и кооперативного действия активных центров металла и оксида [2, 3]. Графен – двумерный углеродный наноматериал с однородной микропористой структурой и высокой удельной поверхностью (до 1500 $м^2/г$). Графен и его производные (оксид графена (GO), восстановленный оксид графена (rGO)) являются перспективными как адсорбенты и носители для катализаторов. Более того, уникальные электропроводимость и синергия с металлами и полупроводниками позволяют использовать данный материал как активный носитель в фотокатализе [4]. Целью данной работы является синтез системы Ag-$CeO_2$/GO и исследование ее каталитической активности в реакции восстановления 4-нитрофенола (4-НФ) в 4-аминофенол (4-АФ) при комнатной температуре и атмосферном давлении.

Оксид графена (GO) приготовлен по модифицированному методу Гаммерса [5]. Ag- и/или $CeO_2$-содержащие катализаторы (Ag/GO, $CeO_2$-GO, Ag-$CeO_2$/GO) синтезированы методом нанесения-осаждения с использованием водных растворов $AgNO_3$ и $Ce(NO_3)_3$ в качестве предшественников активных компонентов с последующих их осаждением водным раствором $NH_4OH$. Расчетное содержание серебра и оксида церия в катализаторах составило 5 и 10 масс. %, соответственно. Синтезированные образцы исследованы рядом физико-химических методов: рентгенофазовым анализом (РФА), синхронным термическим анализом (СТА), низкотемпературной сорбцией $N_2$ и др. Каталитическая активность образцов исследована в реакции восстановления 4-НФ в 4-АФ боргидридом натрия $NaBH_4$ в качестве восстановителя при комнатной температуре и атмосферном давлении в водной среде.

Согласно результатам СТА, в окислительной среде носитель имеет две характерные ступени убыли массы при 200-250 $^oC$ (декарбоксилирование) и 500-700 $^oC$ (горение), что указывает на структуру оксида графена. Температурная область горения смещается к более низким температурам для Ag/GO, $CeO_2$-GO и Ag-$CeO_2$/GO, т.к. активные компоненты катализируют горение носителя. Данные РФА также указывают на формирование оксида графена по наличию рефлекса при $2\theta \approx 11^o$, относящегося к плоскости (002) гексагональной решетки GO. Для полученных катализаторов данный рефлекс отсутствует, что может быть связано с расклиниванием и разупорядочением слоистой структуры оксида графена нанесенными частицами Ag и $CeO_2$, а также частичным восстановлением GO до rGO. По

данным РФА, размер частиц серебра и оксида церия составляет 30,5 и 5,6 нм, соответственно. Меньший размер частиц $CeO_2$ обусловлен более сильной сорбцией его предшественника на GO.

Каталитический эксперимент восстановления 4-НФ боргидридом натрия проводился в водной среде при комнатной температуре и атмосферном давлении. За ходом реакции следили с помощью спектрофотометрии рабочего раствора (рис. 1а). Кинетические данные (рис. 1б) получены измерением оптической плотности раствора на длине волны 400 нм.

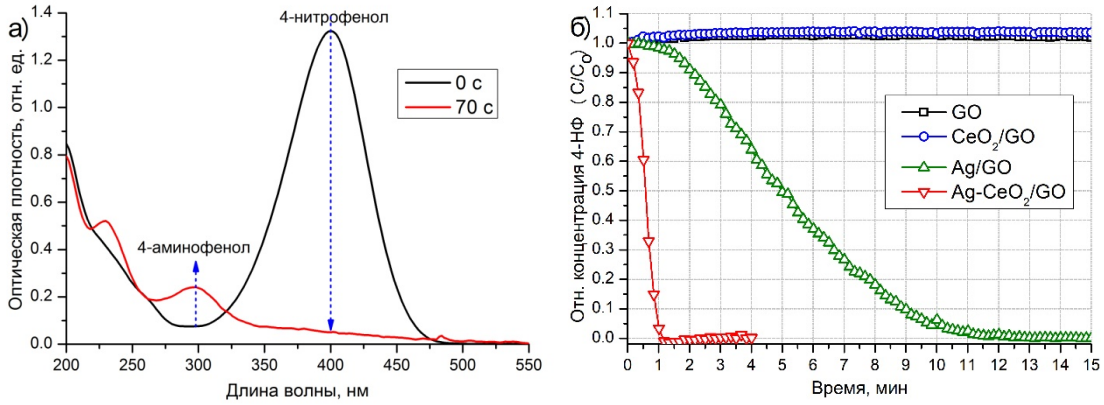



*Рис. 1. а) – изменение спектра поглощения раствора 4-НФ, восстанавливаемого на катализаторе Ag-$CeO_2$/GO; б) – кинетические кривые восстановления 4-НФ*

Реакция не протекает в отсутствие катализатора [3]. Чистый носитель и образец $CeO_2$/GO не проявляют каталитической активности, в то время как серебросодержащие образцы являются активными, что в свою очередь указывает на важную роль металлических частиц серебра в процессе восстановления 4-НФ. Константы скорости, рассчитанные по модели псевдо-первого порядка реакции ($w = - k_{эксп} * C(4\text{-НФ})$) составили 0,005 $с^{-1}$ и 0,058 $с^{-1}$ для катализаторов Ag/GO и Ag-$CeO_2$/GO, соответственно. Тем самым, совместное нанесение активных компонентов и их кооперация способствуют значительному увеличению каталитической активности.

Таким образом, рассмотренные подходы синтеза позволяют получить катализаторы на основе оксида графена и наночастиц Ag и $CeO_2$, которые эффективны в каталитических процессах, в том числе в восстановлении нитроаренов. Более того, фоточувствительность Ag и $CeO_2$, а также электропроводимость носителя (GO) позволяют использовать данные системы как активные фотокатализаторы [6].

**Благодарности:** Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ № МК-460.2021.1.3.

**Литература:**

[1] Wen C., Yin A., Dai W.-L. // Applied Catalysis B: Environmental. 2014. V. 160-161. P. 730-741.
[2] Grabchenko M.V., Mamontov G.V., Zaikovskii V.I., La Parola V., Liotta L.F., Vodyankina O.V. // Applied Catalysis B: Environmental. 2020. V. 260. Article 118148.
[3] Taratayko A., Larichev Yu., Zaikovskii V., Mikheeva N., Mamontov G. // Catalysis Today. 2020. In Press.
[4] Prasad C., Liu Q., Tang H., Yuvaraja G., Long J., Rammohan A., Zyryanov G.V. // Journal of Molecular Liquids. 2020. V. 297. Article 111826.
[5] Hummers W.S., Offeman R.E. // Journal of the American Chemical Society. 1958. V. 80. P. 1339.
[6] Mardani C., Rizal M.Y., Saleh R., Taufik A., Yin S. // Applied Surface Science. 2020. V. 530. Article 147297.

# СД-II-76
# Каталитическое окисление 5-гидроксиметилфурфураля на катализаторах $Au_{1-x}Ag_x$ и $Pd_{1-x}Ag_x$

Тимофеев К.Л., Харламова Т.С., Светличный В.А., Водянкина О.В.
*Томский государственный университет, Томск, Россия*
*kvintkl@gmail.com*

В настоящее время производство значительной части органических соединений и топлив основано на использовании невозобновляемых ресурсов, добыча которых становится все сложнее, и характеризуется негативным воздействием на окружающую среду [1]. В связи с этим использование возобновляемой биомассы приобретает все большую привлекательность, так как позволяет получить широкий спектр соединений и требует более мягких условий, что отвечает принципами «зеленой химии». Важной особенностью синтеза из биомассы является наличие ценных побочных продуктов, например 5-гидросиметил-фурфураля (HMF) [2]. HMF является исходной молекулой для синтеза множества соединений: от медикаментов до косметики. Среди прочих, важным продуктом превращения HMF является 2,5-фурандикарбоновая кислота (FDCA) (Рис. 1), выступающая перспективной альтернативой терефталевой кислоте в производстве полимеров [3].

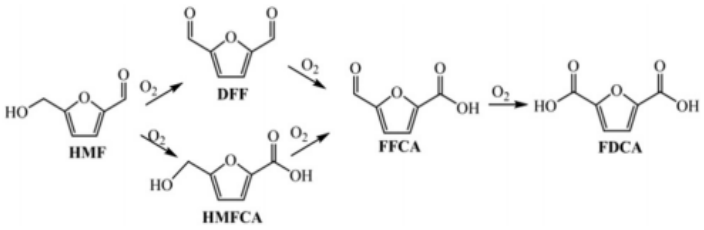



*Рис. 1. Предполагаемая схема окисления HMF*

Для окисления HMF предложены различные катализаторы, характеризующиеся образованием различных продуктов, связанных с различными направлениями превращения HMF (Рис. 1). Однако факторы, определяющие основной путь превращения HMF, остаются мало изученными.

В представленной работе исследовано каталитическое окисление HMF молекулярным кислородом в жидкой фазе в присутствие $Au_{1-x}Ag_x$, $Pd_{1-x}Ag_x$ наночастиц (НЧ), полученных методом импульсной лазерной абляции (ИЛА), и композитов Me@UiO-66 (Me = $Au_{1-x}Ag_x$, $Pd_{1-x}Ag_x$). Рассмотрено влияние условий реакции на пути превращения субстрата: отношения субстрат/катализатор и щелочь/субстрат, температура реакции, давление кислорода и тд.

$Au_{1-x}Ag_x$ НЧ, полученные методом ИЛА, в нейтральной среде показали высокую активность, однако основными продуктами превращения субстрата являлись низкомолекулярные соединения (НС), обусловленные окислительным разрывом C-C/C-O связи (Таблица 1). $Pd_{1-x}Ag_x$ НЧ показали относительно низкую активность, но заметную селективность по 2,5-диформилфурану (DFF). Тем не менее, основными продуктами превращения так же были соединения окислительного разрыва C-C/C-O связи. Введение $Pd_{1-x}Ag_x$ НЧ в матрицу UiO-66 привело к повышению активности и заметному увеличению селективности по основным продуктам для двухкомпонентных систем.

## СД-II-76

Таблица 1. Каталитические системы, использованные в жидкофазном окислении HMF (в качестве растворителя использовалась вода).

| Образец | Условия эксперимента | | | | | Конверсия HMF, % | Селективность, % | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | t, ч | T, °C | $P_{O2}$, атм | Мольное отношение | | | FDCA | DFF | HMFCA | FFCA*+ HC** |
| | | | | Суб./ Кат. | Щел./ Суб. | | | | | |
| Pd (абл.) | 6 | 100 | 5 | 100 | 0 | 24,2 | 1,0 | 28,7 | 4,4 | 65,9 |
| PdAg (абл.) (0,5:0,5) | 6 | 100 | 5 | 100 | 0 | 22,2 | 0,5 | 6,9 | 0,7 | 91,9 |
| Au (абл.) | 6 | 100 | 5 | 100 | 0 | 77,5 | 1,0 | 0,5 | 2,6 | 95,9 |
| AuAg (абл) (0,5:0,5) | 6 | 100 | 5 | 100 | 0 | 50 | 1,5 | 2,2 | 0,8 | 95,5 |
| 1%Pd@UiO-66 | 6 | 90 | 5 | 200 | 0 | 34,8 | 0,2 | 0 | 0,6 | 99,2 |
| 1%PdAg@UiO-66 (0,85:0,15) | 6 | 100 | 5 | 100 | 0 | 30,8 | 2,2 | 66,9 | 3,5 | 27,5 |
| 1%Au@UiO-66 | 6 | 100 | 10 | 100 | 0 | 35,0 | 2,7 | 23,5 | 1,6 | 72,3 |
| 1%Au@UiO-66 | 6 | 100 | 10 | 100 | 2 | 58,2 | 0,2 | 1,1 | 10,8 | 87,9 |
| 1%AgAu@UiO-66 (0,5:0,5) | 6 | 100 | 5 | 100 | 0 | 18,6 | 1,2 | 13,4 | 1,1 | 84,3 |

*Селективность по FFCA для всех образцов не превышает 5%, кроме 1%Au@UiO-66 в щелочной среде (селективность оп FFCA 12–29%). **HC – низкомолекулярные продукты.

Установлено, что в присутствии щелочи основным направлением получения FDCA является окисление карбонильной группы HMF с образованием HMFCA, которая далее окисляется в FFCA и затем в конечный продукт – FDCA (Рис. 1). В нейтральной среде окисление HMF идет по двум параллельным путям с окислением гидроксильной группы и образованием DFF, и окислением карбонильной группы и образованием HMFCA. В случае Pd-Ag@UiO-66 катализатора замечено преобладание пути образования FDCA в нейтральной среде через окисление промежуточного продукта DFF.

В докладе будет также представлено влияние модификации UiO-66 $NH_2$- и $SO_3$-группами на каталитические свойства композитов Me@UiO-66 и обсуждена роль щелочного агента в превращениях HMF.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, грант № 19-73-30026.

**Литература:**

[1] F. Zareanshahraki, J. Lu, S. Yu, A. Kiamanesh, B. Shabani, V. Mannari, Progress in Organic Coatings, 147 (2020), 105725.
[2] W. Schutyser, T. Renders, S. Van den Bosch, S.-F. Koelewijn, G. T. Beckham, B. F. Sel, Chem. Soc.Rev., 47 (2018), 852.
[3] L. Zhang, X. Luo, Y. Li, Journal of Energy Chemistry, 27 (2018), 243.

# СД-II-77
# Модифицированные оловом и индием $Pt/Al_2O_3$ катализаторы риформинга гептана

Трегубенко В.Ю., Веретельников К.В., Белый А.С.
*Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН, Омск, Россия*
*kalinina_ihcp1@mail.ru*

Несмотря на текущую тенденцию к сокращению потребления ископаемого топлива в западных странах, каталитический риформинг приобретает все большее значение в азиатских странах, особенно в Китае и Иране. Хотя сам процесс и катализаторы риформинга считаются глубоко проработанными, существует спрос на исследования в отношении более стабильных и более селективных катализаторов. Исследования направлены на создание новых катализаторов с лучшей селективностью, стабильностью и активностью.

Установлено, что добавление второго металла-промотора к платине улучшает каталитические характеристики. Развитие исследований в этом направлении привело к созданию Pt-Re и Pt-Ir систем (риформинг с циклической регенерацией) и Pt-Sn (риформинг с непрерывной регенерацией). Добавление олова к монометаллической системе $Pt/Al_2O_3$ обеспечивает лучшую стабильность, смягчает эффект спекания, улучшает селективность за счет подавления гидрогенолитического эффекта платины и уменьшает образование кокса при одновременном повышении ароматизации. Аналогичные эффекты достигаются при модифицировании катализатора Ge, In, Ga [1, 2].

В последнее время в литературе большое внимание уделяется Pt-In катализаторам. Авторы работ [1-3] $In_2O_3$-содержащие системы относят к новому классу каталитических материалов. Некоторые патенты [4, 5] недавно предложили новую улучшенную формулу катализаторов риформинга бензиновой фракции, содержащих индий в качестве промотора.

Цель работы: исследование физико-химических характеристик и каталитических свойств In, Sn-модифицированных $Pt/Al_2O_3$ катализаторов риформинга.

Модифицирование оксида алюминия осуществляли на стадии пептизации псевдобемита водными растворами солей $In(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ и $SnCl_4 \cdot 5H_2O$.

На основе полученных носителей были приготовлены катализаторы по методу конкурентной пропитки $H_2PtCl_6$ и HCl. Содержание элементов в катализаторе составляло 0.25 %мас. Pt, 0.2 %мас. Sn, 0.1-0.3 %мас. In.

Параметры пористой структуры носителей и катализаторов определены методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, фазовый состав и параметры кристаллической структуры – рентгенофазовым анализом. Адсорбционные свойства катализаторов были охарактеризованы с помощью метода температурно-программируемого восстановления $H_2$ (ТПВ $H_2$).

Температурно-программируемая десорбция аммиака для образцов носителей и катализаторов была проведена с целью изучения изменения общей кислотности при введении платины, индия и олова. Данные каталитических испытаний для исследуемых

систем представлены результатами газоадсорбционной хроматографии катализата риформинга гептана при температурах 460-520°C, давлении 0.44 МПа, ОСПС = 3 $ч^{-1}$, $H_2/C_7$=2.85 (моль).

В литературе предлагаются два различных эффекта, вызванных добавлением олова: один геометрический, в котором происходит физическое разбавление платины оловом, и один электронный, где образование сплавов вызывает изменение прочности связи между хемосорбированным углеводородом и активным металлом [3].

По данным ТПВ $H_2$ сдвиг температуры восстановления оксида In для Pt-In/$Al_2O_3$ катализатора по сравнению с носителем In/$Al_2O_3$ в более низкотемпературную область с 652 до 390°C характерен для прочной связи Pt-In. Это говорит о том, что индий взаимодействует с металлическим компонентом катализатора.

Модифицирование поверхности оксида алюминия индием и оловом приводит к увеличению удельной производительности по ароматическим углеводородам и селективности ароматизации (табл. 1).

Таблица 1. Результаты риформинга гептана, усредненные при температурах 460-520°C, 0,44 МПа, ОСПС = 3 $ч^{-1}$, $H_2/C_7$=2.85 (моль)

| Образец | УП, г Ар/(г Кт·ч) | $S_A$ |
|---|---|---|
| 0,25 Pt | 1.41 | 0.54 |
| 0.25 Pt 0.2 Sn | 1.54 | 0.61 |
| 0.25 Pt 0.2 In | 1.61 | 0.62 |
| 0.25 Pt 0.2In 0.2 Sn | 1.78 | 0.58 |

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

**Литература:**

[1] Jahel A., Avenier P., Lacombe S., Oliver-Fourcade J., Jumas J.-C. // Journal of Catalysis. 2010. V. 272. P. 275-286.
[2] Parvulescu V., Coman S., Parvulescu V.I., Grange P., Poncelet G. // Journal of Catalysis. 1998. V. 180. P. 66-84.
[3] Carvalho L.S., Pieck C.L., Rangel M.C., Fı´goli N.S., Grau. J.M., Reyes P., Parera J.M. // Applied Catalysis A: General. 2004. V. 269. 91-103.
[4] Le Peltier F.; Deves J. M.; Clause O.; Kolenda F.; Brunard N. U.S. Patent 6,511,593. 2003.
[5] Bogdan P.L. U.S. Patent 6,013,173. 2000.

# СД-II-78
# Биметаллические катализаторы на основе OMS-2 для низкотемпературного окисления CO

Кульчаковская Е.В., Труфанов В.О., Водянкина О.В.
*Томский государственный университет, Томск, Россия*
*ekaterina.krv@gmail.com*

Использование октаэдрических молекулярных сит на основе криптомелана (OMS-2) привлекает внимание благодаря дешевизне и относительной простоте синтеза, наличию возможностей для управления свойствами и структурой. Так, пространственное строение, пористость, особенности электронного строения и наличие в структуре пары $Mn^{3+}/Mn^{4+}$ приводят к важной с точки зрения теоретических исследований и практического применения особенности криптомелана — каталитической активности в отношении реакций окисления. В настоящее время в литературе большое внимание уделено исследованию каталитических свойств катализаторов, содержащих Ag [1] или Pd [2], нанесенных на оксиды Mn. В качестве модельных реакций каталитических систем часто используется окисление формальдегида, толуола и монооксида углерода. Одной из стратегий повышения каталитической активности нанесенных катализаторов на основе благородных/переходных металлов является добавление второго металла. Интерес к использованию биметаллических катализаторов обусловлен, с одной стороны, ожиданием синергетического эффекта, с другой стороны, улучшением физико-химических свойств и уменьшением затрат на производство вследствие сокращения содержания дорогих элементов [3,4].

В настоящей работе исследованы биметаллическике катализаторы, приготовленные на основе оксида марганца со структурой OMS-2, модифицированного железом, в реакции окисления CO.

Образцы катализаторов приготовлены методом гидротермального синтеза с введением нитрата железа на стадии осаждения $MnO_2$ (Fe/Mn=0.05 мол. %). Pd и Ag в количестве 1–3 мас. % вводили в Fe–OMS-2 методом пропитки по влагоемкости. В качестве предшественников палладия выступали $Pd(NO_3)_2$ и комплекс $Pd(NH_3)_4(NO_3)_2$. На стадии пропитки катализатора раствором $Pd(NO_3)_2$ к одному из образцов добавили гидразин при интенсивном перемешивании. В качестве предшественника серебра выступал $AgNO_3$.

Каталитические свойства в реакции окисления CO были исследованы в лабораторной каталитической установке. 0,1 мл (фр. 0,25–0,5 мм) катализатора, разбавленного кварцем (фр. 0,25–0,5 мм) в отношении 1:1, загружали в U-образный кварцевый реактор проточного типа с $d_{вн}$=3 мм. В ректор со скоростью 150 мл/мин (GHSV = 90 000 1/ч) подавали рабочие газы с соотношением $O_2$/CO = 8/1 в гелии. Температуру повышали с шагом 5–10 °C и выдерживали в течении 10–15 минут для достижения стационарного состояния. Полученные газы анализировали хроматографическим методом в режиме «on-line».

Приготовленные катализаторы представляли собой диоксид марганца со структурой криптомелана OMS-2. Добавление 3 мас. % палладия увеличило активность катализатора Fe–OMS-2 не зависимо от выбранного предшественника. Наиболее активным был

катализатор, содержащий 3 мас. % Pd приготовленный на основе $Pd(NO_3)_2$ без добавления гидразина. Добавление 3 мас. % Ag снизило температуру достижения 50 % и 80 % конверсии CO, однако температура полного окисления CO не изменилась и составила 210 °C как для исходного Fe-OMS-2, так и для 3 мас. % Ag/Fe-OMS-2. Добавление 2 мас. % Ag к Pd-содержащему катализатору мало повлияло на поведение light-off кривой и на активность катализатора в целом.

Полученные результаты показали, что введение 3 мас. % палладия позволяет увеличить активность модифицированного железом OMS-2. Так, температура полного окисления снижается с 210 до 130–160 °C. Введение же серебра в модифицированный железом OMS-2 и его добавление к Pd-содержащему Fe–OMS-2 не влияет на соответствующую — 210 и 130–140 °C — температуру полного окисления CO.

Замена благородных металлов на более доступные металлы, такие как медь, является также актуальной задачей [5,6]. В работе будут представлены результаты введения 1–3 мас. % меди как на стадии гидротермального синтеза OMS–2, так и методом пропитки по влагоемкости порошка Fe–OMS-2. На основе полученных каталитических данных будут сделаны выводы о возможности замены палладия и/или серебра на медь в модифицированном железом OMS-2 для использования в реакции каталитического окисления CO.

В работе также будут обсуждены результаты влияния вводимых металлов на стабильность работы катализаторов в течение 30 часов, в том числе, в присутствии паров воды в реакционной смеси.

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

**Литература:**

[1]M. Özacar, A.S. Poyraz, H.C. Genuino, C.-H. Kuo, Y. Meng, S.L. Suib // Applied Catalysis A: General. 2013. V. 462–463. P. 64–74.
[2] Khder A. E. R. S., Altass H. M., Orif M. I., Ashour S. S., Almazroai L. S. // Materials Research Bulletin. 2019. V. 113. P. 215–222.
[3] Dolinska J., Kannan P., Sashuk V., Kaszkur Z., Sobczak J. W., Jonsson-Niedziolka M., Opallo M. // Journal of The Electrochemical Society. 2014. V. 161(13). P. H3088–H3094.
[4] Zhou Y., Shen Y., Luo X., Liu G., Cao Y. // Nanoscale Advances. (2020).
[5] Liu X.–S., Jin Z.-N., Lu J.–Q., Wang X.–X., Luo M.–F. // Chemical Engineering Journal. 2010. V. 162. P.151–157.
[6] Hernandez W.Y., Centeno M.A., Ivanova S. ,Eloy P., Gaigneaux E. M.,. Odriozola J.A. // Applied Catalysis B: Environmental. 2012. V. 123– 124. P. 27– 35.

## СД-II-79

# Новый подход к синтезу оксидных образцов $FeO_y/Ce_xZr_{1-x}O_2$-$SiO_2$ и исследование их каталитической активности в реакции гидрирования $CO_2$

Фёдорова А.А.[1], Евдокименко Н.Д.[2], Герчиков А.М.[1], Кустов А.Л.[1,2]
*1 – Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
*2 – Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», лаборатория нанохимии и экологии, Москва, Россия*
*fedorova@inorg.chem.msu.ru*

Каталитическое гидрирование углекислого газа является весьма перспективным процессом, так как позволяет решать сразу две задачи: утилизацию $CO_2$ и его перевод в промышленно важные продукты. В данной работе представлен синтез катализаторов на основе оксидов церия-циркония. Эта система интересна тем, что из-за лёгкости перехода $Ce^{+3}\leftrightarrow Ce^{+4}$ с поглощением или высвобождением кислорода, а также благодаря увеличению кислородной ёмкости и термической устойчивости системы $Ce_xZr_{1-x}O_2$ по сравнению с чистыми оксидами церия и циркония [1] она является активной в различных окислительно-восстановительных каталитических процессах. Совмещение оксидов церия-циркония с оксидом кремния позволяет существенно увеличить величину площади поверхности получаемых образцов, что важно для их последующего использования в качестве катализаторов. В качестве активной фазы нами был выбран оксид железа $FeO_y$, так как в литературе показано, что в реакции гидрирования $CO_2$ высокую активность проявляют железо-содержащие катализаторы [2].

Таким образом, целью данной работы был синтез и исследование каталитической активности сложных оксидных систем состава $FeO_y/Ce_xZr_{1-x}O_2$-$SiO_2$ В работе исследовалось влияние соотношения оксидов церия и циркония ($Ce_xZr_{1-x}O_2$, где x = 0.5; 0.6; 0.8), а также количества нанесённого железа на активность и селективность катализаторов гидрирования $CO_2$ в температурном диапазоне 230-320 °C. Силикагель синтезировался гидролизом $Si(OC_2H_5)_4$ в кислой среде с использованием метилированного бета-циклодекстрина в качестве темплата. Растворы нитратов церия и цирконила вводились на стадии гелеобразования. Впоследствии все образцы были отожжены на воздухе до полного разложения солей и сгорания темплата. На полученные образцы пропиткой по влагоемкости с использованием водного раствора нитрата железа(III) с последующим разложением и отжигом было нанесено железо в концентрациях 1, 3, 5 масс.%.

Методом рентгеноспектрального микроанализа показано однородное распределение элементов в полученных образцах. Удельная площадь поверхности, определённая методом БЭТ, составила более 300 $м^2/г$ для всех носителей. При исследовании каталитической активности образцов было установлено, что при увеличении содержания железа в образцах от 1 до 5 масс.% активность катализатора в реакции гидрирования $CO_2$ увеличивалась. Системы с равными содержаниями церия и циркония во всём диапазоне температур в несколько раз превосходили по активности системы с мольными соотношениями церия и циркония 0.6:0.4 и 0.8:0.2 при одном и том же содержании железа (рис. 1). Селективность всех

полученных катализаторов составляла свыше 90 % по CO. Наибольшая конверсия $CO_2$ наблюдалась на образце $FeO_y/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$-$SiO_2$ (5 масс.% Fe) (229,6 мкмоль/(г. кат.*мин)).

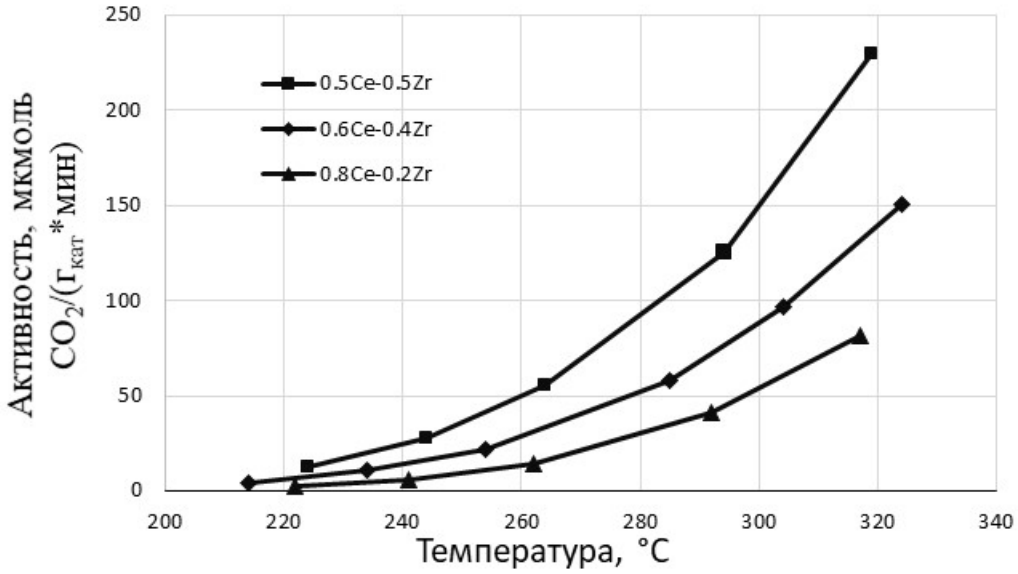



*Рис.1. Зависимость активности катализаторов конверсии $CO_2$ от температуры для образцов с различным мольным соотношением Ce:Zr (5 масс. % Fe).*

Таким образом, в данной работе исследовано влияние мольного соотношения церия и циркония, а также содержания железа на активность катализаторов $FeO_y/Ce_xZr_{1-x}O_2$-$SiO_2$ в реакции гидрирования $CO_2$. Для сравнения часть образцов получена введением нитратов церия и цирконила методом пропитки по влагоёмкости предварительно полученного силикагеля с последующим отжигом и также с нанесением нитрата железа(III). По полученным результатам можно сделать вывод о том, что исследованная система демонстрировала высокую активность в конверсии $CO_2$.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 20-73-10106.

**Литература:**

[1] R. Yang, Y. Liu et al. A composite material with $CeO_2$-$ZrO_2$ nanocrystallines embedded in $SiO_2$ matrices and its enhanced thermal stability and oxygen storage capacity. // J. Nanopart. Res. 2018. V. 20. P. 151.
[2] N.D. Evdokimenko, K.O. Kim et al. Carbon dioxide hydrogenation under subcritical and supercritical conditions in the presence of 15 % Fe/$SiO_2$ catalyst. // Catalysis in Industry. 2018. V. 10. No. 4. P. 288.

# СД-II-80
# Гетерогенные кислотно-осно́вные катализаторы на основе нефтяных асфальтенов

Фосс Л.Е.[1], Нагорнова О.А.[1], Мусин Л.И.[1], Шабалин К.В.[1], Борисов Д.Н.[1], Якубов М.Р.[2]
*1 – ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия*
*2 – Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия*
*iacw212@gmail.com*

Гетерогенный кислотно-осно́вный катализ является основой получения широкого спектра органических соединений как для фармацевтической, так и полимерной, нефтехимической отраслей промышленности. В отличие от гомогенного, гетерогенный катализ имеет ряд преимуществ: отсутствие кислотосодержащих отходов (стоков), возможность регенерации и многократного использования, простота в отделении от реакционной смеси, отсутствие протекания побочных реакций, образования смолистых продуктов и др. В качестве исходного сырья для получения гетерогенных катализаторов могут выступать различные синтетические и природные высокомолекулярные соединения. К последним можно отнести такие компоненты нефти, как смолы и асфальтены. При этом, асфальтены просты в выделении, являются наиболее высокомолекулярными поликонденсированными компонентами нефти, со сложным полиароматическим каркасом и представляют бóльший интерес для химической модификации, а именно для получения материалов с кислотными и осно́вными группами [1].

С целью получения сильнокислотных катализаторов проведены работы по изучению взаимодействий асфальтенов с различными сульфирующими агентами. Исследованы зависимости времени реакции и концентрации сульфирующего агента на структуру и кислотные характеристики получаемых продуктов. Установлено, что образуются твердые не растворимые в воде и в органических растворителях продукты. По данным структурно-группового анализа показано, что наряду с образованием сульфокислотных групп, также образуются карбоксильные, сульфоксидные группы. Выбор катализатора для дальнейших исследований определялся значением полной статической обменной емкости. Максимальная полная статическая обменная емкость для сульфопродукта составила 4.3 мг-экв/г [2, 3]. Эффективность данного типа катализатора апробирована в реакциях Кабачника-Филдса, этерификации и ацетализации спиртов, выход продуктов в которых составил более 90% даже после 3-х кратного цикла использования.

Синтез катализаторов, содержащих осно́вные группы в своей структуре основан на нитровании асфальтенов 64% азотной кислотой, с последующим восстановлением образованных нитрогрупп до аминогрупп. Путем варьирования соотношения исходных компонентов, времени и температуры реакций, получен продукт со значением полной статической обменной емкости 2.4 мг-экв/г, который впоследствии введен в реакцию Эшвайлера-Кларка для восстановительного алкилирования первичных аминогрупп. Для оценки каталитических свойств полученного катализатора проведена реакция Тодда-Атертона. Выход продукта составил 80%.

Таким образом, разработаны гетерогенные кислотно-основные катализаторы на основе асфальтенов, и показана возможность их использования в различных химических реакциях.

**Литература:**

[1] Поконова Ю.В. Химия высокомолекулярных соединений нефти. – Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1980.
[2] Фосс Л.Е., Шабалин К.В., Мусин Л.И., Нагорнова О.А., Салихов Р.З., Борисов Д.Н., Мусин Р.З., Якубов М.Р. // Нефтехимия. 2020. Т.60. № 6. С. 709-715.
[3] Мусин Л.И., Фосс Л.Е., Шабалин К.В., Нагорнова О.А., Борисов Д.Н., Тутучкина В.В., Якубов М.Р. // Катализ в промышленности. 2020. Т. 20. № 5. С. 359-365.

# СД-II-81
# Синтез гранулированного иерархического силикоалюмофосфата SAPO-11 без связующего

Аглиуллин М.Р.[1], Хайруллина З.Р.[2], Кудашева И.А.[2], Мещерякова Е.С.[1], Серебренников Д.В.[1], Кутепов Б.И.[1]
*1 – Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа, Россия*
*2 – Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия*
*zul93@yandex.ru*

Благодаря наличию одномерной канальной пористой структуры с размером пор 4.0*6.5 Å и кислотных центров «умеренной» силы, каталитические системы на основе молекулярного сита SAPO-11 является наиболее селективными катализаторами гидроизомеризации высших парафинов $C_{7+}$ из известных в литературе [1]. Так фирмой Chevron на основе SAPO-11 разработан процесс гидроизомеризации высших парафинов для получения синтетических базовых масел III-группы и низкозастывающих дизельных топлив [3,4]. Следует отметить, что в промышленных каталитических процессах молекулярные сита используют в виде гранул, которые получают, формуя порошкообразный цеолит со связующими материалами, такими как моногидроксиды алюминия с последующей сушкой и прокалкой при 500-650°C. В процессе формования гранул происходит частичная блокировка пор кристаллов цеолита частицами связующего материала, которая приведёт к уменьшению доступности каталитически активных центров и как следствие к снижению активности. Решением данной проблемы может стать создание гранулированного иерархического (микро-мезо-макропористой) силикоалюмофосфата SAPO-11 без связующего.

В работе предложен способ синтеза гранулированного молекулярного сита SAPO-11 высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой. Кристаллизация основана на приготовлении гранул, состоящих из 70% масс. порошкообразного SAPO-11 и 30% масс. временного силикоалюфосфатного связующего, которое в процессе кристаллизации превращается в SAPO-11, формируя единую систему сростков кристаллов силикоалюмофосфата.

Показано, что такой способ кристаллизации позволяет получить гранулированный SAPO-11 высокой степени кристалличности и фазовой чистоты с удельной поверхностью SБЭТ – 230 $м^2$/г, объемами микро- мезо- и макропор 0.08, 0.11 и 0.53 см3/г, соответственно.

Показано, что формирование мезо- и макропор обусловлено наличием сростков между кристаллами SAPO-11, введенными в гранулы до кристаллизации, и нанодисперсными кристаллами SAPO-11, сформировавшиеся в процессе кристаллизации

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-33-00077 мол_а

**Литература:**
[1] Yadav R., Sakthivel A. // Applied Catalysis A: General. 2014. V. 481. P.143-160
[2] Miller S.J. //Studies in Surface Science and Catalysis. 1994. V.84. P. 2319-2326.

# СД-II-82
# Биметаллические $Pt_{1-x}Ag_x$ и $Pt_{1-x}Ag_x/CeO_2$ катализаторы: Эффект взаимодействия металлов и влияние носителя

Харламова Т.С., Гончарова Д.А., Светличный В.А., Мамонтов Г.В.
*Томский государственный университет, Томск, Россия*
*Kharlamova83@gmail.com*

Платиновые катализаторы являются одними из наиболее часто используемых металлических катализаторов в органическом синтезе, нефтехимической промышленности, а также для очистки газовых выбросов [1, 2]. Однако чрезвычайно высокая активность Pt в реакциях окисления и гидрирования органических соединений часто ограничивает ее широкое применение из-за низкой селективности [1,3]. Кроме того, высокая стоимость платины и ее низкая устойчивость к отравлению оксидом углерода, серой и азотсодержащими соединениями увеличивает потребность в разработке альтернативных каталитических систем для ряда процессов. Разработка биметаллических катализаторов $Pt_{1-x}Me_x$ с пониженным содержанием Pt является многообещающим подходом, позволяющим как снизить затраты, так и вызвать увеличение селективности реакции [3]. Для таких катализаторов оптимальные каталитические свойства могут быть достигнуты за счет синергетического эффекта, вызванного изменениями электронного состояния или геометрии активных центров вследствие образования между компонентами твердого раствора, структур ядро-оболочка или межфазных границ [2]. В случае нанесенных катализаторов природа носителя также может играть важную роль в стабилизации металлических частиц, а также в повышении активности, стабильности и селективности катализатора [4].

Настоящая работа посвящена исследованию биметаллических $Pt_{1-x}Ag_x$ катализаторов и направлена на выявление влияния структуры и состава биметаллических частиц, а также их взаимодействия с носителем на каталитические свойства материалов в окислительно-восстановительных реакциях на примере реакций окисления CO и восстановления нитросоединений. Катализаторы $Pt_{1-x}Ag_x$ и $Pt_{1-x}Ag_x/CeO_2$ с различным соотношением Pt: Ag (2: 0, 1,5: 0,5, 1: 1, 0,5: 1,5 и 0: 2) получали с использованием импульсной лазерной абляции в жидкостях, а также традиционным методом приготовления – пропиткой носителя растворами или суспензиями предшественников наносимых компонентов, что в случае нанесенных образцов позволило сформировать системы с различной степенью взаимодействия компонентов. Структурные и морфологические особенности приготовленных образцов, состояние и распределение компонентов в них и их окислительно-восстановительные характеристики изучены комплексом методов (СТА, РФА, КР-спектроскопия, УФ-видимая спектроскопия, ТПВ-$H_2$, ТРО, ТЕМ, импульсная хемосорбция $H_2$ и CO и др.).

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 20-33-70122.

**Литература:**

[1] Yu W., Porosoff M.D., Chen J.G. // Chem. Rev. 2012. V. 112. P. 5780−5817.
[2] Bugrova T.A., Kharlamova T.S., Svetlichnyi V.A., Savel'eva A.S., Salaev M.A., Mamontov G.V. // Catal. Today 2020. In Press.
[3] Filez M., Redekop E.A., Dendooven J., Ramachandran R.K., Solano E., Olsbye U., Weckhuysen B.M., Galvita V.V., Poelman H., Detavernier C., Marin G.B. // Angew. Chem. Int. Ed. 2019. V. 58. P. 13220–13230.
[4]. Park D., Kim S.M., Kim S.H., Yun J.Y., Park J.Y. // Appl. Catal. A. 2014. V. 480. P. 25–33.

# СД-IV-83
# Катализаторы на основе $CeO_2$ для сорбционно-каталитического окисления толуола

Черных М.В.[1], Михеева Н.Н.[1], Зайковский В.И.[2], Мамонтов Г.В.[1]
*1 – Томский государственный университет, Томск, Россия*
*2 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*
*msadlivskaya@mail.ru*

Одним из основных источником загрязнения окружающей среды являются летучие органические соединения (ЛОС) [1]. Одним из наиболее опасным для окружающей среды и человека ЛОС является толуол, выбросы паров которого происходит не только на промышленных предприятиях, но и в быту, например, из строительных материалах, мебели, и т.д. Методы очистки воздуха от ЛОС разнообразны: термическое сжигание, биофильтрация, адсорбция, абсорбция, конденсация, каталитическое окисление и др. Перспективным является комбинирование сорбционного и каталитического методов, при котором материал сорбент-катализатор работает при температуре окружающей среды в адсорбционном режиме, а затем подвергается регенерации в токе воздуха при нагреве, при котором происходит каталитическое окисление ЛОС до $CO_2$ и воды. Это позволяет решить проблему ограниченной сорбционной емкости сорбента, проблемы его дальнейшей утилизации, приводит к снижению энергетических затрат, а также позволяет улавливать ЛОС даже при малых концентрациях.

Перспективными материалами для сорбционно-каталитического окисления толуола являются $Ag/CeO_2$ катализаторы, благодаря их высокой стабильности и активности в окислительных процессах [2]. Целью настоящей работы было синтезировать и исследовать сорбционно-каталитическую активность катализаторов $Ag/CeO_2$ в реакции глубокого окисления толуола, как частного случая окисления ЛОС.

Носитель $CeO_2$ был получен термическим разложением $Ce(NO_3)_3x6H_2O$ при 500°C в течение 4 часов. Пропиткой по влагоемкости с использованием водного раствора $AgNO_3$ синтезировали $Ag/CeO_2$ катализаторы с содержанием серебра 1, 3, 5 и 10 масс. %. Образцы исследованы комплексом физико-химических методов: низкотемпературная адсорбция $N_2$, РФА, ПЭМ и ПЭМ ВР, ТПД-$C_7H_8$. Особенности адсорбции и дальнейшего окисления толуола исследовали методом температурно-программированной поверхностной реакции (TPSR) адсорбции толуола при комнатной температуре и последующем нагреве в смеси 10% $O_2$/He. Каталитические свойства оценивали в реакции глубокого окисления толуола (2000 ppm).

Методом низкотемпературной адсорбции $N_2$ показано, что с увеличением содержания серебра от 0 (чистый $CeO_2$) до 10 масс.% происходит уменьшение удельной поверхности от 75,6 $м^2/г$ до 45,5 $м^2/г$ и объема пор от 0,236 $см^3/г$ до 0,156 $см^3/г$, соответственно. По данным метода РФА, параметр решетки $CeO_2$ для всех образцов составил 5,4 Å, при введении серебра не происходит искажения решётки $CeO_2$, что указывает о слабом взаимодействии серебра с поверхностью $CeO_2$ (weak metal-support interaction). Рефлексы металлического Ag были обнаружены только у образца $10Ag/CeO_2$, при меньшем содержании серебра оно

распределено в высокодисперсном состоянии (менее 3 нм). Методом ПЭМ для образцов с содержанием серебра менее 1 масс. % удалось обнаружить слабо окристаллизованные частицы серебра размером от 1 до 3 нм (рис. 1а). Для образца 10Ag/$CeO_2$ обнаружены частицы серебра размером 3-5 нм.

Методом ТПД-$C_7H_8$ было обнаружено две температурные области десорбции толуола: до 180 °С наблюдается десорбция физсорбированного толуола, выше 180 °С происходит десорбция продуктов деструкции и окисления хемосорбированного толуола на активных центрах катализаторов. Методом TPSR-$C_7H_8$ показано, что для образцов с низким содержанием серебра ($CeO_2$, 1Ag/$CeO_2$ и 3Ag/$CeO_2$) слабо сорбированный толуол десорбируется при температурах до 150 °С, однако, заметное выделение $CO_2$ и поглощение $O_2$ происходит при температурах 100-180 °С и 180-330 °С, что свидетельствует о вовлечении молекулярного кислорода в процесс окисления как физически, так и химически адсорбированных молекул толуола.

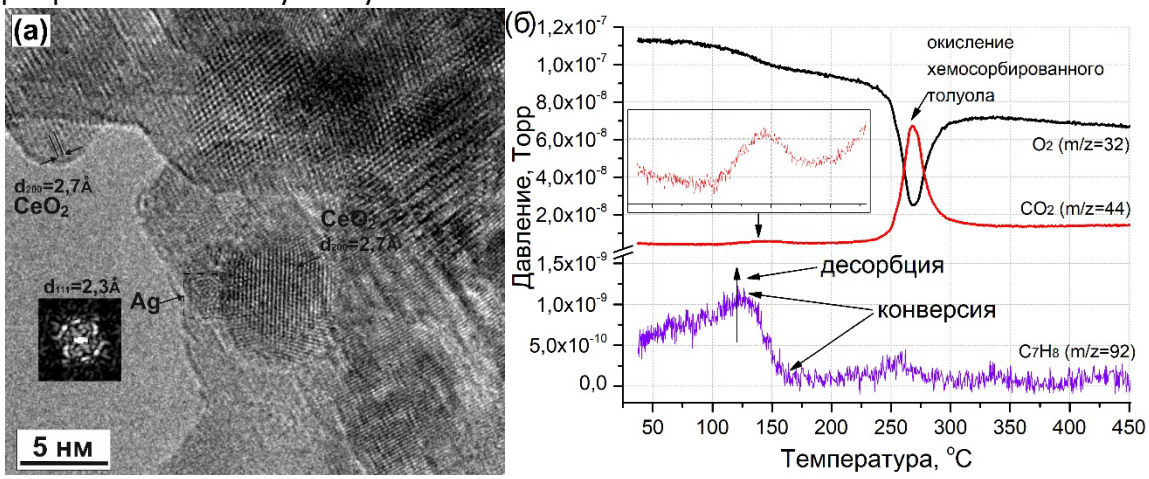



*Рис. 1. Изображение ПЭМ-ВР катализатора 1Ag/$CeO_2$ (а) и масс-спектрометрические данные окисления толуола на катализаторе 3Ag/$CeO_2$ (б)*

Каталитическую активность полученных катализаторов исследовали в условиях реакции глубокого окисления толуола. На рисунке 1. (б) представлены масс-спектрометрические кривые окисления толуола на катализаторе 3Ag/$CeO_2$. Показано, что на поверхности катализаторов, наблюдается десорбция толуола от комнатной температуры до 130 °С, а при температурах 130-150 °С происходит конверсия как адсорбированного, так и газообразного толуола за счет активации молекулярного кислорода на поверхности Ag/$CeO_2$. Полная конверсия толуола достигается уже при ~165 °С. Таким образом, Ag/$CeO_2$ являются перспективными материалами для сорбционно-каталитической нейтрализации летучих органических соединений, в частности толуола.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 20-33-70122.

**Литература:**

[1] Guo Y., Wen M., Li G., An T. // Applied Catalysis B: Environmental. 2021. V. 281. P. 119447.
[2] Grabchenko M. V., Mamontov G. V., Zaikovskii V. I., La Parola V., Liotta L. F., Vodyankina O. V. // Applied Catalysis B: Environmental. 2019. P. 118148.

# СД-II-84
# Синтез 2,5-фурандикарбоновой кислоты окислением 5-гидроксиметилфурфурола на Pt/C катализаторах

Чернышева Д.В., Клушин В.А., Зубенко А.Ф., Смирнова Н.В.
*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, Новочеркасск, Россия*
*da.leontyva@mail.ru*

2,5-Фурандикарбоновая кислота (FDCA) является «соединением-платформой» альтернативой так называемым «нефтяным кислотам» – терефталевой и изофталевой, способной заменить их при производстве пластификаторов, мономеров и различных полимеров [1], [2]. Наиболее перспективным для реализации в промышленном масштабе считается получение FDCA посредством гетерогенно-каталитического окисления 5-гидроксиметилфурфурола (HMF) воздухом или молекулярным кислородом [3], [4]. Процесс окисления может включать образование различных промежуточных и побочных продуктов (Схема 1).

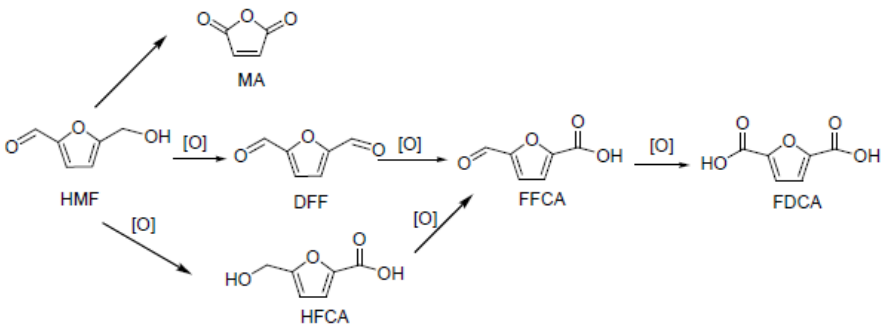



*Схема 1. Пути реакций окисления HMF в различных условиях*

Основным преимуществом таких каталитических систем является высокая активность, стабильность и возможность многократного рециклинга. Несмотря на высокие выходы FDCA, одним из основных недостатков большинства предложенных методов окисления HMF до FDCA является необходимость проведения реакции под давлением и в щелочной среде, что приводит к значительному количеству отходов минеральных солей, а также повышает риск коррозии реактора [3], [4]. Использование оснований обусловлено необходимостью перевода FDCA в форму соли, во избежание инактивации катализаторов малорастворимой в нейтральной среде FDCA [3].

Синтез FDCA в нейтральной среде («base-free»), в отличие от щелочной, идет по пути окисления спиртовой группы с образованием интермедиата 2,5-дифирмилфурана (DFF) (Схема 1). Окисление HMF «base-free» каталитическими системами более экологично и технологично, в связи с отсутствием дополнительных стадий нейтрализации и выделения конечного продукта [1], [2].

В большинстве описанных работ [3], [4] используются низкие концентрации HMF (до $10^{-2}$ М) для уменьшения образования побочных продуктов (в основном гуминов), а также используются Pt/C катализаторы с очень низким содержанием дорогой платины (≤ 5%), что на

первый взгляд кажется привлекательным, но приводит к длительному процессу окисления (12-24 часа).

Целью данной работы было изучение возможности аэробного окисления более концентрированных (0,1 М) водных растворов HMF до FDCA путем увеличения загрузки платины в катализаторах Pt/C, полученных методом электрохимического диспергирования под действием переменного импульсного тока [5].

В результате проведенного исследования, предложен метод селективного аэробного (0,25 МПа $O_2$, 105 °C, 6 ч) окисления концентрированных водных растворов HMF (0,1 М) с выходом FDCA до 65% в отсутствие оснований на Pt/C катализаторах.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №21-13-00177)

**Литература:**

[1] Wojcieszak R., Itabaiana I. // Catalysis Today. 2020. V.354. P. 211.
[2] Chen C., Wang L., Zhu B., Zhou Z., El-Hout S. I., Yang J., Zhang J. // Journal of Energy Chemistry. 2021. 54. P. 528.
[3] Deshan A. D. K., Atanda L., Moghaddam L., Rackemann D. W., Beltramini J., Doherty W. O. S. // Frontiers in Chemistry. 2020. 8. P. 659.
[4] Hameed S., Lin L., Wang A., Luo W. // Catalysts. 2020. 10. P. 120.
[5] Leontyev I. N., Leontyeva D. V., Kuriganova A. B., Popov Y. V., Maslova O. A., Glebova N. V., Nechitailov A. A., Zelenina N. K., Tomasov A. A., Hennet L., Smirnova N. V. // Mendeleev Commun. 2015. 25. P. 468.

# СД-II-85
# Гидрирование эфиров на биметаллических Cu-M/$SiO_2$ (M = Fe, Pt) катализаторах

Шестеркина А.А.[1,2], Стрекалова А.А.[1,2], Шувалова Е.В.[1], Ткаченко О.П.[1]
*1 – Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия*
*2 – Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия*
*anastasiia.strelkova@mail.ru*

Биметаллические частицы, сочетающие в себе комбинацию благородного и неблагородного металлов, привлекают особое внимание как в катализе, так и в материаловедение, что обусловлено проявлением их неспецифических (синергетических) каталитических и физико-химических свойств отличных от свойств монокомпонентных систем, которые могут проявляться в результате сильного взаимодействия металлов в биметаллической частице. Контактное взаимодействие двух металлов может быть достигнуто путем подбора оптимальной методики синтеза, соотношения металлов в катализаторе, а также существенный вклад вносит природа носителя. Таким образом, в настоящей работе особое внимание сосредоточено на оптимизации методик синтеза нанесенных биметаллических Cu-Fe и Cu-Pt образцов с целью создания биметаллических частиц, в которых наблюдается синергетическое взаимодействие двух металлов, приводящее к повышению каталитической активности.

Биметаллические Cu-Fe/$SiO_2$ катализаторы были приготовлены методом пропитки по влагоемкости и соосаждением с последующими термическими обработками на воздухе при 300 °C. Биметаллические нанесенные Cu-Pt образцы катализаторов были приготовлены методом пропитки по влагоемкости и редокс-методом с последующим восстановлением в токе водорода при 400 °C. Синтезированные катализаторы были охарактеризованы комплексом физико-химических методов анализа, такими как РФЭС, ИК-СО, РФА, ТПВ-$H_2$ и ПЭМ. Условия проведения реакции гидрирования эфиров (этилацетат, диметилоксалат, 3-метил-3-бутен-1-ил ацетат) были следующими: 0.4 М раствор субстрата в метаноле, 50 мг катализатора, 2 МПа $H_2$, 150 - 170 °C. Каталитические свойства биметаллических образцов сравнительно превосходили свойства монокомпонентных образцов сравнения. Однако распределение продуктов реакции и значение селективности зависели преимущественно от используемого методами синтеза биметаллических образцов, и как следствие от взаимодействия нанесенных металлов меди и платины и меди и железа в образцах. В присутствии биметаллического Cu-Pt/$SiO_2$ катализатора, полученного методом пропитки, в котором наблюдалось сильное контактное взаимодействие между $Pt^0$, $Pt^{>2+}$ и $Cu^{<2+}$ (на основании данных РФЭС, ИК-СО), получена высокая селективность образования этанола в гидрировании этилацетата. Биметаллические Cu-Fe/$SiO_2$ катализаторы, полученные методом пропитки, показали высокую эффективность в гидрировании непредельного эфира с селективностью 68% по 2-метил-1-бутен-4-олу.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 19-33-60001.

## СД-II-86

# Влияние модифицирования псевдобемита давсонитоподобными соединениями на физико-химические и каталитические свойства γ-$Al_2O_3$

Шатина Е.А., Хасанова Г.Р., Курбангалеева А.З., Егорова С.Р., Ламберов А.А.
*Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия*
*len.schatina2013@yandex.ru*

Катализатором процесса парофазной дегидратации 1-фенилэтанола в стирол традиционно является γ-$Al_2O_3$ с высокой концентрацией кислотных центров Льюиса, получаемый, в основном, из псевдобемита.

Кислотно-основные свойства поверхности γ-$Al_2O_3$ в значительной степени влияют на активность и селективность катализатора, что в итоге определяет себестоимость получаемых мономеров и полимеров. Как известно, для обеспечения требуемых каталитических характеристик γ-$Al_2O_3$ требуется оптимизация кислотных и основных свойств его поверхности, параметров пористой системы. Одним из способов их изменения является модифицирование давсонитоподобными соединениями.

Целью работы явилось изучение влияния добавок гидроксокарбоната алюминия аммония (ГКАА) состава $(NH_4)Al_6(CO_3)_3(OH)_{14}$ в псевдобемит на текстурные и кислотные характеристики получаемого γ-$Al_2O_3$, а также его каталитические свойства в парофазном процессе дегидратации 1-фенилэтанола в стирол.

Псевдобемит получали методом гидротермальной обработки продукта термохимической активации гиббсита при 130 ˚С, pH=3,6 в течение 2 ч. ГКАА синтезировали автоклавированием смеси $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ и $NH_4HCO_3$ при 90 ˚С в течение 9 ч. Образцы псевдобемита с ГКАА готовили смешением влажных паст, затем сушили и прокаливали при 550˚С в течение 3 ч. Характеристики полученных образцов γ-$Al_2O_3$ приведены в таблице 1.

Таблица 1. Текстурные и кислотные характеристики образцов γ-$Al_2O_3$

| Образец | Содержание ГКАА, % масс. | Sуд, $м^2/г$ | Vп, $см^3/г$ | Dср | Количество кислотных центров (мкмоль $NH_3$/г (%)) | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | Слабые ($E_d$ < 210 кДж/моль) | Средние (210≤ $E_d$ < 350 кДж/моль) | Сильные ($E_d$≤ 350 кДж/моль) | Общее кол-во к.ц. |
| 1 | 0 | 309 | 0,53 | 6,9 | 139 (31) | 218 (49) | 87 (20) | 444 |
| 2 | 33 | 352 | 0,81 | 9,2 | 147 (32) | 230 (51) | 75 (17) | 452 |
| 3 | 50 | 365 | 0,90 | 9,9 | 158 (34) | 218 (48) | 83 (18) | 459 |
| 4 | 67 | 388 | 1,00 | 10,3 | 180 (38) | 218 (46) | 77 (16) | 475 |
| 5 | 100 | 513 | 1,21 | 9,5 | 165 (33) | 245 (48) | 95 (19) | 505 |

Испытания катализаторов в реакции парофазной дегидратации 1-фенилэтанола в стирол проводили в изотермическом лабораторном реакторе проточного типа в непрерывном режиме, при температуре – 300°С, объемной скорости подачи сырья – 12 мл/ч, соотношении сырье: пар=1:1 при объеме загруженного катализатора в виде экструдатов – 10 $см^3$.

# СД-II-87
# Изучение стабильности никельсодержащих катализаторов в процессе гидропереработки смеси жирных кислот

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

В связи с текущими экологическими проблемами, биотопливо привлекает всё большое внимание в качестве альтернативы традиционным видам топлива из ископаемого сырья [1]. Процесс гидродеоксигенации растительных масел (РМ), состоящих в основном из триглицеридов, позволяют удалять кислород с получением нормальных алканов с различной длиной цепи. Из-за своей структуры изоалканы имеют более низкие температуры плавления, а также могут обладать более высоким значением октанового числа, чем линейные алканы с тем же количеством атомов углерода. Как известно гидроизомеризация н-алканов в изомеризованные алканы является эффективным подходом к снижению температуры плавления и улучшению их низкотемпературных свойств [2]. Поэтому в направлении переработки РМ целесообразно объединение двух стадий – гидродекосигенации и гидроизомеризации – в одном каталитическом процессе.

Для стадии гидрооксигенации широкое применение находят катализаторы на основе благородных металлов (Pt, Pd, Rh и др.), а также сульфидированные катализаторы (Ni-Mo-S, Co-Mo-S и др.), а для стадии ГИ необходимо использование кислотных носителей [3]. Однако на сегодняшний день в различных гидрогенизационных процессах, в том числе и в процессе гидродеоксигенации, активно применяют катализаторы на основе никеля, не требующих сульфидирования. Несмотря на широкий ряд работ, посвященных использованию различных катализаторов на цеолитах в гидрообработке растительных масел, актуальными остаются проблемы стабильности данных катализаторов, так как они подвержены агломерации активного компонента, образованию кокса и выщелачиванию металла из катализатора [4]. Это сильно сказывается на их активности, а также селективности к целевым продуктам, что вызывает интерес к исследованию влияния модифицирования активного компонента на основе никеля на активность и стабильность таких катализаторов.

В ходе работы синтезированы никелевые катализаторы на коммерческих носителях SAPO-11, HY, HZSM-5 и HMOR. Катализаторы на Ni/HY были модифицированы Mo и W. Физико-химические свойства полученных образцов были исследованы методами $H_2$-ТПВ, РФА, ПЭМ, БЭТ, ТПД-$NH_3$ и CNHS. Активность образцов была исследована в процессе гидропереработки смеси жирных кислот (пальмитиновая, олеиновая, стеариновая, линолевая, линоленовая и арахиновая кислоты) при температуре 350 °C в реакторе периодического действия. Для немодифицированных катализаторов степень деоксигенации была низкой и выход жирных кислот с различной длиной цепи (C7-C15) превышал выход целевых продуктов. Наибольший выход целевых продуктов (изоалканов) был достигнут в присутствии катализатора Ni/HZSM-5. Модифицирование образцов Ni/HY привело к увеличению конверсии смеси жирных кислот, а также к увеличению селективности к целевым продуктам (Рисунок 1).

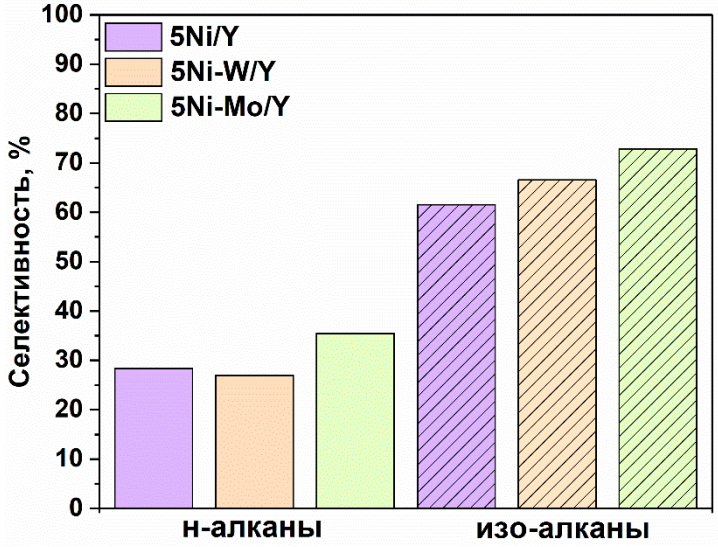



*Рисунок 2. Селективность образования н-алканов и изо-алканов по прошествии 300 мин процесса гидропереработки смеси жирных кислот на катализаторах Ni(M)/HY.*

Никельсодержащие и модифицированные катализаторы после процесса гидропереработки смеси жирных кислоты были исследованы рядом физико-химических методов. На рентгенограммах всех катализаторов после реакции наблюдались рефлексы, соответствующие рефлексам носителя и рефлексам металлического никеля. Также наблюдалось некоторое уширение рефлексов металлического никеля, что может говорить о спекании металлических частиц. Для модифицированных катализаторов данного уширения не наблюдалось. По данным CHNS анализа, модифицирование никельсодержащих катализаторов приводит к пониженному отложению на поверхности катализатора углеродсодержащих соединений. Также, с помощью рентгенфлуоресцентного анализа, было показано значительное снижение содержания никеля в немодифицированных образцах после реакции – более 50%. В то время как модифицирование никельсодержащих катализаторов позволило снизить степень выщелачивания никеля из катализатора. В частности, для серии Ni(M)/HY содержание никеля в образцах после проведения реакции увеличивалось в следующем порядке: Ni/HY < Ni-W/HY < Ni-Mo/HY. Таким образом, модифицирование никельсодержащего катализатора на цеолите HY позволило не только увеличить конверсию смеси жирных кислот и выход целевых продуктов, а также повысить стабильность данных катализаторов к образованию кокса и выщелачиванию активного компонента.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 19-53-26005.

**Литература:**

[1] Kordulis C. et al. // Appl. Catal. B Environ., 2016. Vol. 181. P. 156–196.
[2] Chen N. et al. // J. Catal., 2017. Vol. 345. P. 124–134.
[3] Yeletsky P.M. et al. // Fuel., 2020. Vol. 278, № 1. P. 1–83.
[4] Zhao X. et al. // Catalysts. 2017. Vol. 7, № 3.

# СД-II-88
# Повышение активности системы $Pd/WO_3$-$ZrO_2$ в изомеризации гептана путем модифицирования оксидом галлия

Шкуренок В.А., Смоликов М.Д., Кирьянов Д.И., Яблокова С.С., Гуляева Т.И., Белый А.С.
*Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН, Омск, Россия*
*shkurenok.va@gmail.com*

Для выполнения требований Технического регламента Таможенного союза [1] по содержанию ароматических углеводородов необходимы альтернативные источники высокооктановых компонентов автобензинов. К процессам, позволяющим получать экологичный компонент товарных бензинов, относится изомеризация $C_5$-$C_7$ алкановых углеводородов. Внедрение процесса изомеризации гептановой фракции наряду с реализованным в промышленности процессом изомеризации пентан-гексановой фракции позволит увеличить производство высокооктанового экологичного компонента изомеризата.

В настоящей работе исследовано влияние добавок $Ga_2O_3$ в катализаторы $Pd/WO_3$-$ZrO_2$ на показатели изомеризации гептана. Добавки галлия в катализаторы вводили путем смешения гидроксида циркония с водным раствором соли $Ga(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ (Lanhit) с последующим модифицированием водным раствором метавольфрамата аммония $(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40}$ (Aldrich), формовкой, сушкой при 120°C и прокаливанием при 950°C в течение 2 ч. Содержание $Ga_2O_3$ в катализаторах варьировали в диапазоне 0,8-3,8 мас.%. Содержание $WO_3$ составляло 25 мас.%. Палладий в катализаторы вводили методом пропитки из солянокислого раствора $H_2PdCl_4$ заданной концентрации для получения содержания палладия в катализаторах 0,3 мас.%.

На рис. 1 показано влияние содержание оксида галлия в вольфраматциркониевых катализаторах на кислотные свойства по данным ТПД аммиака.

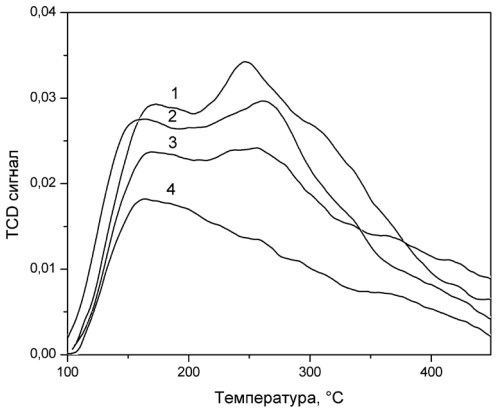



*Рис. 1. ТПД аммиака с поверхности вольфраматциркониевых катализаторов с различным содержанием оксида галлия (мас.%): без $Ga_2O_3$ (1); 1,5 (2); 2,3 (3); 3,8 (4).*

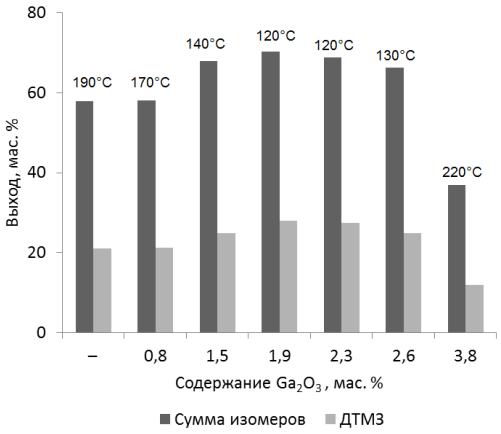



*Рис. 2. Влияние содержания оксида галлия в катализаторах $Pd/WO_3$-$ZrO_2$ на выход суммы изомеров гептана и ДТМЗ**

**данные представлены при температурах реакции, позволяющих получать максимальный выход изомеров гептана*

Из рис. 1 видно, что профиль ТПД образца без галлия (1) характеризуется двумя максимумами десорбции аммиака при 170°C и 245°C. Введение добавок галлия приводит к

снижению общей кислотности катализатора (рис. 1), при этом в катализаторах с содержанием 1,5-2,3 мас.% $Ga_2O_3$ (кривые 2 и 3) сохраняется наличие двух типов центров с максимумами термодесорбции при 160-170°С и 250-260°С. Повышение содержания оксида галлия до 3,8 мас.% (рис. 1, кривая 4) приводит к исчезновению максимума в области 250-260°С, характерного для более сильных кислотных центров.

На рис. 2 представлен выход суммы изомеров гептана и высокооктановых ди- и триметилзамещенных изомеров гептана (ДТМЗ) в зависимости от содержания оксида галлия в катализаторах.

Как видно из рис. 2 добавление оксида галлия в количестве 0,8 мас.% позволяет снизить температуру реакции от 190 до 170°С, при этом выход изомеров гептана практически не изменяется и находится на уровне 57,9-58,0 мас.%, в т.ч. ДТМЗ – 21,1-21,2 мас.%. Повышение концентрации $Ga_2O_3$ в катализаторах до 1,5-2,3 мас.% приводит к снижению температуры реакции до 120-140°С, что сопровождается ростом выхода суммы изомеров гептана от 57,9-58,0 до 67,9-70,2 мас.%, в т.ч. ДТМЗ от 21,1-21,2 до 24,9-27,9 мас.%. При увеличении содержания оксида галлия до 3,8 мас.%, напротив, наблюдается повышение температуры реакции от 120-140°С до 220°С при снижении выхода суммы изомеров до 36,9 мас.%, ДТМЗ – до 11,9 мас.%, что связано с качественным изменением кислотных свойств катализатора (рис. 1).

Таким образом, модифицирование вольфраматциркониевых катализаторов добавками $Ga_2O_3$ в количестве 1,5-2,3 мас.% позволяет существенно увеличить активность и селективность катализаторов $Pd/WO_3$-$ZrO_2$ 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 АААА-А21-121011890074-4).
Исследования кислотности катализаторов методом ТПД аммиака выполнено с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Национальный центр исследования катализаторов».

**Литература:**

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

# СД-II-89
# Макропористые сорбенты для адсорбционно-контактной очистки тяжелого нефтяного сырья

Юзмухаметова Р.Ф.[1,2], Болдушевский Р.Э.[1], Шипицына А.А.[1], Шмелькова О.И.[1], Хамзин Ю.А.[1], Никульшин П.А.[1,2]

*1 – АО «ВНИИ НП», Москва, Россия*

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

*uzmuhametovarf@vniinp.ru*

Увеличение количества тяжелых нефтей и природных битумов, поступающих на переработку, повлечет за собой увеличение количества тяжелых нефтяных остатков и актуализацию проблемы их переработки. Ограничения по содержанию металлов в сырье, имеющиеся у многих технологий, практически отсутствуют у некаталитических процессов, что существенно расширяет потенциал их применения. Среди известных опробованных технологий – разработанный в АО «ВНИИ НП» в 1980-х годах процесс АКО (адсорбционно-контактная очистка) остаточного сырья в лифт-реакторе на циркулирующем адсорбенте с его непрерывной регенерацией [1], обеспечивающий глубокую деасфальтизацию, деметаллизацию и частичное обессеривание.

Проблемы стабильности технологического процесса, однако, сделали использование такой технологии нерациональным. В то же время, модификация технологии с крупногрунулированным стационарным или движущимся адсорбентом отличаются большей устойчивостью.

Данная проблема может быть решена с помощью процесса термоадсорбционной очистки с низкой общей конверсией в стационарном слое сорбента с невысокими капитальными вложениями.

Известные используемые для этих целей сорбенты обладают низкой каталитической активностью и удельной поверхностью, высокой емкостью и сродством к коксу и металлам. В качестве адсорбента может использоваться природный каолин ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$), порошкообразный нефтяной кокс и окатыши железной руды, керамика и др.[2], обладающие своими преимуществами и недостатками.

Разработка подходящего сорбента заключается в поиске оптимального сочетания стоимости, прочности и текстуры. В рамках исследовательской работы были приготовлены и проанализированы адсорбенты на основе каолина и псевдобемита (60% и 40% соответственно), модифицированные различными добавками, которые обладают высокой прочностью, малой площадью поверхности и наличием макропор. Прочность и текстурные свойства некоторых из полученных гранулированных адсорбентов представлены в Таблице 1.

Таблица 1 – Прочность и текстурные характеристики адсорбентов

| № | Использованный модификатор структуры сорбента | Индекс прочности, кг/мм | Объем пор (по воде), $см^3/г$ | Объем пор (ртутная порометрия), $см^3/г$ |
|---|---|---|---|---|
| 1 | - | 4,55 | 0,13 | 0,18 |
| 2 | 7% у/в мод-р[1] | 3,88 | 0,27 | 0,22 |
| 3 | 15% у/в мод-р[1] | 3,56 | 0,28 | 0,31 |
| 4 | 33% у/в мод-р[1] | 2,70 | 0,35 | 0,35 |

Продолжение таблицы 1

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 5 | 50% у/в мод-р[1] | 2,27 | 0,36 | 0,47 |
| 6 | Полим. мод-р[2] | 3,96 | 0,27 | 0,23 |
| [1] Содержание углеводородного модификатора в % масс. на 100 г готового адсорбента<br>[2] Полимерный модификатор | | | | |

Как видно из результатов, использование модификаторов существенно позволяет увеличить объем пор сорбента, преимущественно за счет развития макропористой структуры, которая необходима для улавливания и удержания асфальто-смолистых веществ. При увеличении содержания углеводородного модификатора наблюдается увеличение объема пор до 0,36 г/см$^3$, но наблюдается снижение индекса прочности.

Синтезированные сорбенты были испытаны в процессе очистки смесевого сырья на основе крекинг-остатка в стационарном слое при температуре не выше 485°С, ОСПС 1,0 ч$^{-1}$. В процессе адсорбционной очистки получен следующий выход продуктов: газы $C_1$-$C_4$ – 6-8 % масс., жидкие продукты – 73-81 % масс., кокс на сорбенте – 13-19 % масс. Характеристики жидкого продукта представлены в Таблице 2.

Таблица 2 – Характеристики жидкого продукта процесса АКО смесевого сырья на основе крекинг-остатка

| № | Использованный модификатор структуры сорбента | Потенциальное содержание фракций в жидком продукте адсорбционной очистки по ИД[1], % масс. | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | н.к–195°С | 195–350°С | 350–540°С | >540°С |
| 1 | - | 5,5 | 40,5 | 39,4 | 14,2 |
| 2 | 7% у/в мод-р | 5,4 | 39,3 | 36,1 | 19,2 |
| 3 | 15% у/в мод-р | 5,4 | 47,4 | 39,9 | 7,3 |
| 4 | 33% у/в мод-р | 6,5 | 43,8 | 40,5 | 9,2 |
| 5 | 50% у/в мод-р | 6,3 | 44,1 | 39,6 | 10,0 |
| 6 | Полим. мод-р | 3,6 | 42,8 | 34,1 | 19,5 |
| [1] – имитированная дистилляция, моделирующая процесс атмосферной перегонки по стандарту ASTM D 86 и перегонки под вакуумом по стандарту ASTM D 1160 | | | | | |

В результате были получены следующие показатели процесса на адсорбенте с модификаторами: степень обессеривания – 26-38% масс., степень деметаллизации - 90-98%, степень конверсии нелетучего остатка (>540°С) - 65-87%. Что позволяет рассматривать адсорбционно-контактную очистку как перспективную технологию переработки с невысокими капитальными и эксплуатационными затратами, отличающуюся высокой гибкостью.

**Литература:**

[1] Тараканов Г.В., Нурахмедова А.Ф., Рамазанова А.Р., Савенкова И.В. Термоадсорбционное облагораживание углеводородных остатков // Вестник Астраханского государственного технического университета. – №1. - 2016. – с. 7-11.

[2] Патент РФ № 2176546 Контакт-адсорбент для термоконтактной переработки нефтяных остатков, Галимов Ж.Ф., Ахметов С.А., Гибадуллина Х.М., Квитко В.Ж., Газизов М.Х., 10.12.2001.

# СД-II-90
# Переработка углеродсодержащих материалов в синтетические моторные топлива, масла и твердые углеводороды

Яковенко Р.Е.[1], Савостьянов А.П.[2]
*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, Новочеркасск, Россия*
*jakovenko39@gmail.com*

В настоящее время основным источником моторных топлив и смазочных материалов является нефть, запасы которой ограничены. Поиск новых источников топлив и разработка технологий их получения в настоящее время является весьма актуальным во всем мире. В ближайшей перспективе нефть, как источник моторных топлив и смазочных материалов, могут заменить природный газ и уголь. Так, крупные нефтяные и нефтегазовые компании (Shell, Sasol, Shevron) уже разработали технологии и построили заводы по переработке природного газа в синтетические топлива и масла. На рис. 1 показаны заводы компаний Shell и Sasol в Катаре мощностью 6 и 2 млн. тонн синтетических углеводородов в год соответственно.

а

б

*Рис. 1. Заводы по производству синтетических углеводородов из природного газа: а) завод компании Shell Pearl GTL; б) – завод компании Sasol Oryx GTL.*

В Китае компания Synfuels China построила три завода по переработки угля в синтетические углеводороды общей мощностью 750 тыс. тонн в год.

В России ведутся исследования по получению синтетических углеводородов из различного углеродсодержащего сырья (природный газ, уголь, биомасса), однако создания промышленных производств в настоящее время нет.

В настоящем докладе будет обобщены и представлены результаты исследований по получению высокооктанового бензина, арктического дизельного топлива, синтетических масел и длинноцепочечных углеводородов (церезины) из различного углеродсодержащего сырья (природный и попутный нефтяной газы, биомасса, уголь).

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант РНФ № 19-73-00089).

# СД-II-91
# Расчет кинетических параметров реакций образования и деструкции производных тиофена в процессе крекинга высокосернистого гудрона

Кривцов Е.Б., Гончаров А.В., Иовик Ю.А.
*Институт химии нефти СО РАН, Томск, Россия*
john@ipc.tsc.ru

Одной из основных проблем, связанных с переработкой гудронов, является значительное содержание высокомолекулярных компонентов (смолы, асфальтены), в структуре которых присутствуют серосодержащие фрагменты [1]. В процессе термообработки гудронов происходит разрушение крупных молекул (асфальтенов, смол) с образованием широкого набора низкомолекулярных серосодержащих соединений, которые попадают в состав образующихся дистиллятных фракций [2]. Для разработки эффективных способов переработки гудронов необходимы знания о влиянии температуры на состав серосодержащих структурных фрагментов молекул смол и асфальтенов, установление основных маршрутов их термических преобразований.

В качестве объекта исследования выбран гудрон тяжелой нефти Зюзеевского месторождения, который характеризуется экстремально высоким содержанием смол (37,8 %) и асфальтенов (20,5 %) Важной особенностью гудрона является высокое содержание серы – более 6 % мас. Исходный гудрон более чем на половину состоит из смолисто-асфальтеновых компонентов, в составе которых содержится 72 % отн. от общего количества серы, определяемого в тяжелом остатке. Установлено (табл. 1), что высокое исходное содержание смолисто-асфальтеновых веществ существенно упрощает протекание реакций их уплотнения с образованием твердого продукта. На начальном этапе крекинга (15 минут) содержание масел в жидких продуктах увеличивается за счет деструкции смол с образованием низкомолекулярных продуктов (компонентов новообразованных дистиллятных фракций) и газообразных продуктов. Образование кокса объясняется процессами конденсации исходных асфальтенов. Увеличение продолжительности крекинга приводит к снижению выхода жидких продуктов вследствие развития процессов крекинга компонентов масел и смол, конденсации асфальтенов в коксоподобные продукты. При продолжительности крекинга 60 минут суммарный выход газа и кокса превышает 58 % мас., что связано с деструкцией смол (содержание снизилось на 82 % отн. по сравнению с исходным гудроном) и уплотнением асфальтенов (содержание снизилось на 98 % отн. в сравнении с исходным количеством) с образованием твердых продуктов крекинга. Количество серы в жидких продуктах снизилось на 72 % относительно исходного содержания.

Таблица 1 – Материальный баланс продуктов крекинга гудрона

| Продолжительность крекинга | Состав продуктов, % мас. | | | | | Фракционный состав, % мас. | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Газ | Масла/$S_{общ}$ | Смолы | Асф. | Кокс | НК – 200 ºС | 200 – 360 ºС |
| Исходный гудрон | 0 | 41,7 / 1,8 | 37,8 | 20,5 | 0 | 0 | 0 |
| 15 мин | 10,4 | 53,5 / 1,8 | 9,9 | 8,7 | 17,5 | 18,8 | 26,3 |
| 60 мин | 20,7 | 34,0 / 1,5 | 6,8 | 0,6 | 37,9 | 16,0 | 15,0 |

Согласно данным газохроматографического анализа в маслах продуктов крекинга гудрона присутствует широкий набор производных тиофена, бензо- (БТ) и дибензотиофена (ДБТ), которые отсутствуют в маслах исходного гудрона (таблица 2). Установлено, что качественный состав образовавшихся сернистых соединений (СС) не зависит от продолжительности термообработки.

Таблица 2 – Содержание различных типов сернистых соединений в жидких продуктах крекинга гудрона

| Соединение | Содержание, % мас. | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Исходный гудрон | 15 мин | 30 мин | 45 мин | 60 мин |
| ∑ гомологов Т | отс. | 1,779 | 1,910 | 1,631 | 0,384 |
| ∑ гомологов БТ | отс. | 5,920 | 8,581 | 8,332 | 6,896 |
| ∑ гомологов ДБТ | отс. | 0,451 | 0,537 | 0,296 | 0,217 |

Наблюдаемое изменение содержания отдельных групп СС от продолжительности крекинга, вероятно, связано с термической стабильностью смолисто-асфальтеновых компонентов гудрона. Установлено, что среди идентифицированных СС преобладают гомологи БТ. Увеличение продолжительности крекинга гудрона до 30 мин приводит к увеличению содержания соединений ряда тиофена и доли гомологов БТ, вероятно за счет попадания в состав масел серосодержащих фрагментов молекул смол. Дальнейшая термическая обработка (30–60 мин) приводит к снижению содержания гомологов Т (в пять раз) и новообразованных гомологов ДБТ (содержание снижается в 2,5 раза относительно состава масел продуктов крекинга в течение 30 минут), вероятно, вследствие крекинга гомологов ДБТ с образованием производных БТ, а также их участия в реакциях конденсации с образованием твердых продуктов.

Значения эффективных констант скоростей образования и деструкции СС зависят от термической стабильности компонентов гудрона (таблица 3). Интенсивное протекание реакций крекинга и конденсации (суммарный выход газа и кокса более 58 % мас.) приводит к более полному вовлечению вновь образованных соединений тиофенового ряда в протекающие процессы. Установлено, что наименьшими значениями констант скоростей деструкции характеризуются гомологи БТ – ($C_1$–$C_3$)БТ. Скорости деструкции производных Т, а также голоядерных БТ и ДБТ намного превышают скорость их накопления в жидких продуктах крекинга. С увеличением степени замещенности вновь образованных ДБТ увеличивается скорость их деструкции.

Таблица 3 – Константы скоростей реакций образования и деструкции СС в процессе крекинга гудрона

| Соединение | Константа, $*10^{-3}$ $с^{-1}$ | |
|---|---|---|
| | Образования | Деструкции |
| ∑$C_2$-Т | 0,3 | 1,1 |
| ∑$C_3$-Т | 0,1 | 0,6 |
| ∑$C_{4-5}$-Т | - | 0,2 |
| БТ | 0,2 | 3,3 |
| ∑$C_1$-БТ | 0,4 | 0,04 |
| ∑$C_2$-БТ | 0,2 | 0,1 |
| ∑$C_3$-БТ | 0,3 | 0,2 |
| ∑$C_4$-БТ | 0,2 | 0,3 |
| ∑$C_{5-6}$-БТ | 0,1 | 0,5 |
| ДБТ | - | 0,8 |
| ∑$C_1$-ДБТ | 0,2 | 0,5 |
| ∑$C_2$-ДБТ | 0,2 | 0,7 |
| ∑$C_3$-ДБТ | 0,5 | 0,8 |

Установлено, что крекинг гудрона приводит к образованию и накоплению производных тиофена в жидких продуктах. Набор гомологов не зависит от продолжительности процесса. Более половины от общего количества образовавшихся сернистых соединений приходится на долю производных бензотиофена.

**Благодарности:** Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

**Литература:**

[1] A. N. Sawarkar // Petrol. Sci. Tech. 2019. V. 37. No. 9. P. 1090–1098.
[2] M. F. Menoufy, H. S. Ahmed, M. A. Betiha, M. A. Sayed // Fuel. 2014. V. 119. P. 106 – 110.

# СД-II-92
# Каталитическая конверсия гидролизного лигнина на Pt и Ru нанесенных катализаторах

Боброва Н.А.[1,2], Коклин А.Е.[1], Богдан В.И.[1,2]
*1 – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, Москва, Россия*
*2 – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», Химический факультет, Москва, Россия*
*nat.bobrowa@yandex.ru*

Лигнин (от лат. lignum — дерево, древесина) – сложный ароматический гетерополимер, часть древесины и растений. В настоящее время лигнин рассматривается как альтернатива ископаемому сырью для получения биотоплива и ценных химических соединений. Отличительной чертой бионефти по сравнению с традиционной нефтью является высокое содержание кислорода, что крайне негативно влияет на её теплотворную способность и приводит к необходимости введения дополнительных стадий переработки. Одним из основных способов удаления кислорода (и других гетероатомов) из органических соединений является каталитическая гидроочистка. Целью настоящей работы являлось исследование конверсии лигнина на катализаторах Ru/C и Pt/C в водной среде и диоксане.

Деполимеризацию лигнина проводили в воде или диоксане (15 г на 350 мл) в инертной среде (Ar) при температуре 250 °C в автоклаве. Далее осуществляли гидрирование образовавшихся мономеров и олигомерных фрагментов без их предварительного выделения (1 г катализатора, 250 °C, давление $H_2$ 30 атм при комнатной температуре). Продукты превращения анализировали методами газовой хроматографии, хромато-масс-спектрометрии, ВЭЖХ.

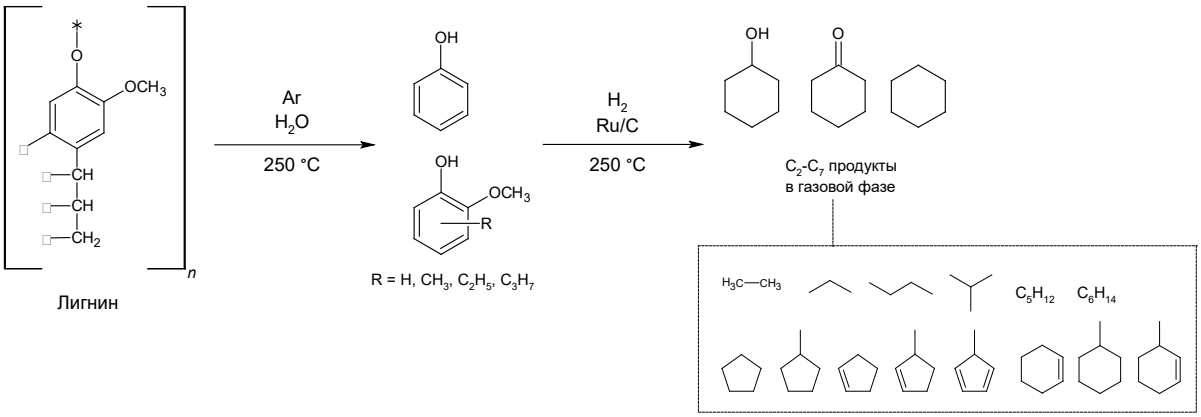



*Рис. 1. Каталитическая конверсия лигнина*

Первичным процессом является деполимеризация гидролизного лигнина в воде с образованием моно-, ди- и олигофенолов. Затем протекают каталитические превращения фенолов с участием водорода: гидрирование бензольного кольца в циклогексанол и циклогексанон и гидрогенолиз C-O и C-C связей. В газовой фазе в процессе каталитической гидрогенизации лигнина обнаружен ряд лёгких алифатических и циклических углеводородов $C_2$-$C_7$. Полученные данные показали, что Ru-содержащий катализатор, обладает более высокой активностью по сравнению с Pt-содержащим.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-06072.

# СД-II-93
# Окислительное дегидрирование этана диоксидом углерода на Fe-Cr катализаторах

Смирнов А.В.[1,2], Мишанин И.И.[1], Богдан Т.В.[2,1], Коклин А.Е.[1], Богдан В.И.[1,2]
*1 – ФГУБОУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия*
*2 – Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
*smiav9@yandex.ru*

Получение этилена – один из самых значимых крупнотоннажных промышленных процессов. Основным промышленным способом получения этилена является крекинг продуктов нефтепереработки, однако высокая энергоемкость данного процесса ставит задачу поиска альтернативных путей. Одним из возможных перспективных вариантов получения этилена является процесс окислительного дегидрирования этана с диоксидом углерода. $CO_2$ безопасен в использовании в смеси с углеводородами, способствует регенерации поверхности каталитических систем при высоких температурах, а также его использование в качестве реагента позволяет частично решить проблему утилизации $CO_2$, составляющего основную часть промышленных выбросов. В связи с этим актуальными становятся разработка и исследование катализаторов данного процесса.

В настоящей работе представлены результаты по окислительному дегидрированию этана диоксидом углерода с использованием оксидных железо-хромовых катализаторов, нанесенных на углеродный носитель Сибунит. Сведения о конверсиях этана и диоксида углерода, а также селективности по этилену для различных образцов получены методом газовой хроматографии. Физико-химическое исследование катализаторов проведено методами магнитометрии, ПЭМ, РФА, РФЭС.

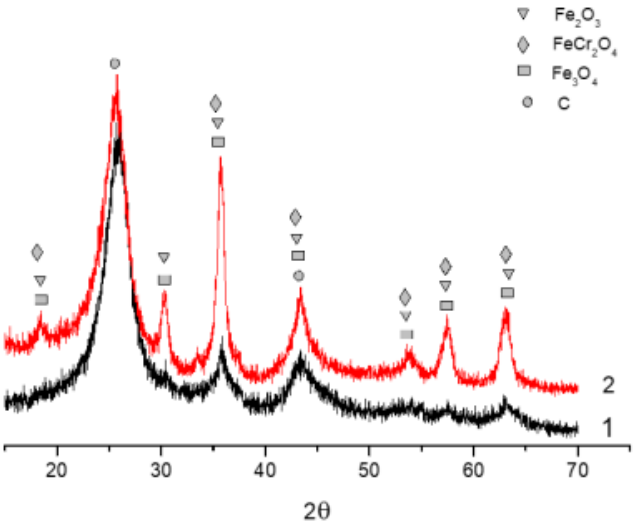



*Рис 1. Дифрактограммы системы 5Fe5Cr/C до (1) и после (2) реакции ОДЭ*

Образцы катализатора с концентрациями 5 мас.% Fe и 5 мас.% Cr получали методом однократной пропитки носителя растворами солей $Fe(NO_3)_3 \cdot 9\ H_2O$ и $Cr(NO_3)_3 \cdot 9\ H_2O$. После пропитки образцы сушили на воздухе в течение 12 часов. Для разложения осажденных нитратов металлов образцы прокаливали в потоке гелия ( 60 мл/мин) в течение четырех часов при температуре 450 °C.

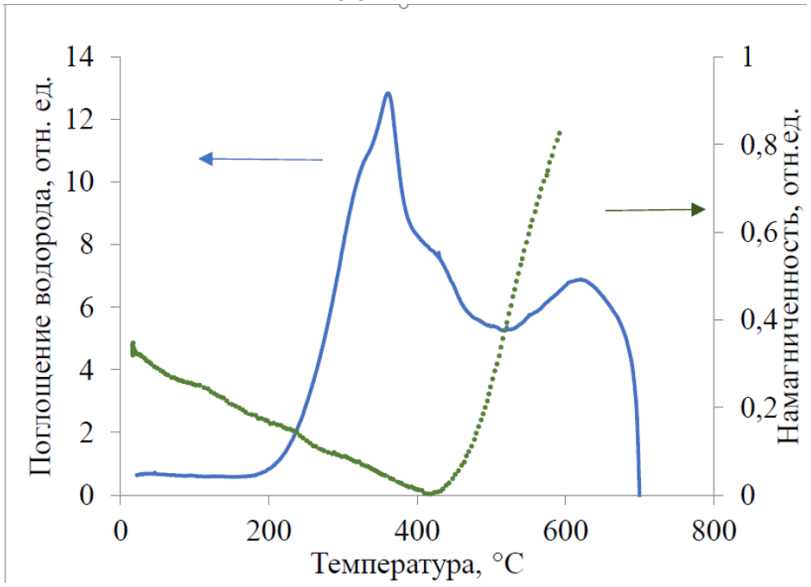



*Рис 2. Кривая термопрограммированного восстановления и зависимости намагниченности от температуры для катализатора FeCr/C в атмосфере 5% $H_2$ в Ar.*

В ходе каталитических экспериментов на оксидных катализаторах, нанесенных на Сибунит, удалось достичь 80% селективности по этилену. Установлено, что в исходном катализаторе представлены фазы оксидов металлов (III): $Fe_2O_3$, $Cr_2O_3$, $FeCrO_3$, - а также $Fe_3O_4$ и FeO. В условиях реакции на углеродном носителе происходит восстановление до металла и образование карбидов железа. Изменение намагниченности катализатора после реакции показало образование соединения с температурой Кюри 354 °C, что не отвечает ни магнетиту $Fe_3O_4$, ни известным карбидам железа. (рис. 3.)

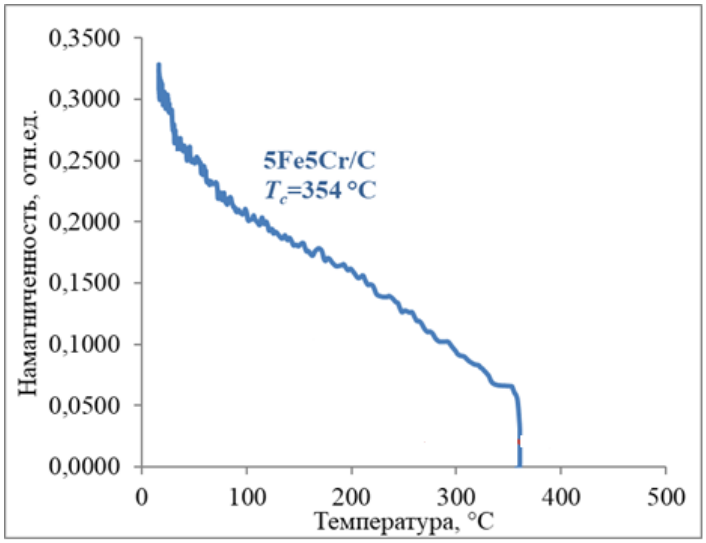



*Рис. 3. Изменение намагниченности катализатора 5Fe5Cr/C (после реакции) в токе аргона.*

# СД-II-94
# Стабилизация фазы M1 катализатора $MoVNbTeO_x$ в процессе окислительного дегидрирования этана при высоком давлении

Мишанин И.И.[1], Богдан Т.В.[1,2], Богдан В.И.[1,2]
*1 – Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия*
*2 – Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
*arnochem@yandex.ru*

Оксидные катализаторы на основе Mo, V, Te и Nb, полученные методом гидротермального синтеза, широко исследуют в процессе окислительного дегидрирования этана (ОДЭ) с использованием $O_2$ в качестве окислителя при атмосферном давлении. На данных каталитических системах удаётся достичь высокой селективности по этилену 80-97% и конверсии этана 7-80% в диапазоне температур 340-400 ° С.

Ключевой проблемой при использовании указанных сложных оксидных систем в ОДЭ остаётся их низкая термостабильность. Ранее нами [1] показано, что катализатор MoVNbTeOx дезактивируется в процессе окислительного дегидрирования при атмосферном давлении уже при температурах 360–400 °С вследствие постепенного необратимого разрушения активной фазы M1, сопровождающегося восстановлением ионов теллура +4.

В настоящей работе установлены параметры процесса (T, P, время контакта) окислительного дегидрирования этана, которые позволили провести процесс с высокой селективностью по этилену при стабильной работе фазы M1 катализатора MoVNbTeOx на протяжении всего времени эксперимента (более 40 часов). Установлено, что увеличение реакционного давления позволяет снизить температуру ОДЭ с 360 °С при 1 атм до 280 °С при 100 атм, с увеличение производительности по этилену с 240 до 290 $г_{C2H4}ч^{-1}кг_{кат}^{-1}$.

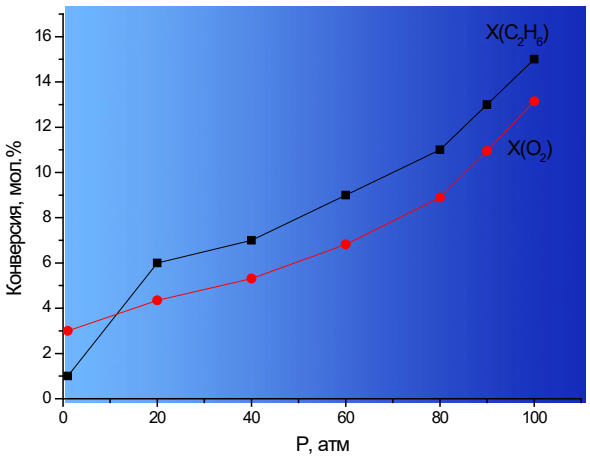



*Рис. 1. Зависимости конверсии $C_2H_6$ и $O_2$ от давления (T=280 °C, $C_2H_6$:$O_2$:$N_2$ = 31:23:46, $m_{кат}$ = 2г, плотность смеси реагентов: 0,65 (при 1 атм ); 64,21 кг/м$^3$ (при 100 атм )). [2]*

**Литература:**

[1] I. I. Mishanin, A. N. Kalenchuk, K. I. Maslakov, V. V. Lunin, A. E. Koklin, E. D. Finashina, V. I. Bogdan. Russian J. Phys. Chem. A 90 (2016) 1132–1136.
[2] I. I. Mishanin, V. I. Bogdan. Catalysis Letters (2020). DOI : https://doi.org/10.1007/s10562-020-03442-2

## СД-II-95

# Биомиметическое монооксидирование циклогексана пероксидом водорода

Агамамедова С.А.[1], Нагиева И.Т.[2], Гасанова Л.М.[1], Нагиев Т.М.[1,2]
*1– Институт катализа и неорганической химии НАНА, Баку, Азербайджан*
*2 – Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан*
*tnagiev@azeurotel.com*

Разработаны гетерогенизированные биомиметические катализаторы на основе железопорфириновых комплексов, соответствующих составу активного комплекса простетической группы монооксигеназы цитохрома Р-450, на которых успешно осуществлены высокоселективные процессы окисления углеводородов в газовой фазе[1].

Проведено исследование процесса газофазного окисления циклогексана пероксидом водорода в присутствии подобного биомиметика – перфторированного тетрафенилпорфирина железа на $Al_2O_3$. Экспериментальное исследование биомиметического монооксидирования циклогексана пероксидом водорода проводилось в проточном кварцевом реакторе при температуре 130-230°C и атмосферном давлении [2]. Кинетические закономерности превращения циклогексана на биомиметическом катализаторе per-FTPhPFe(III)OH/$Al_2O_3$ в зависимости от температуры представлены на рис.1.

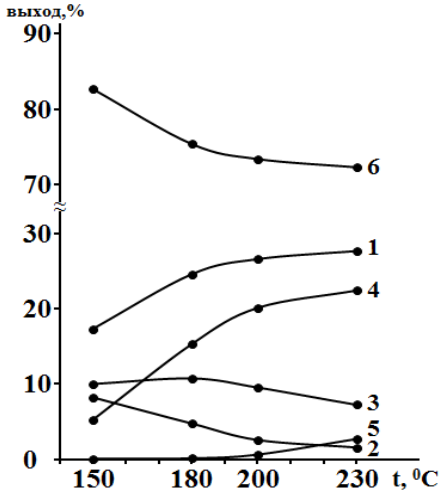


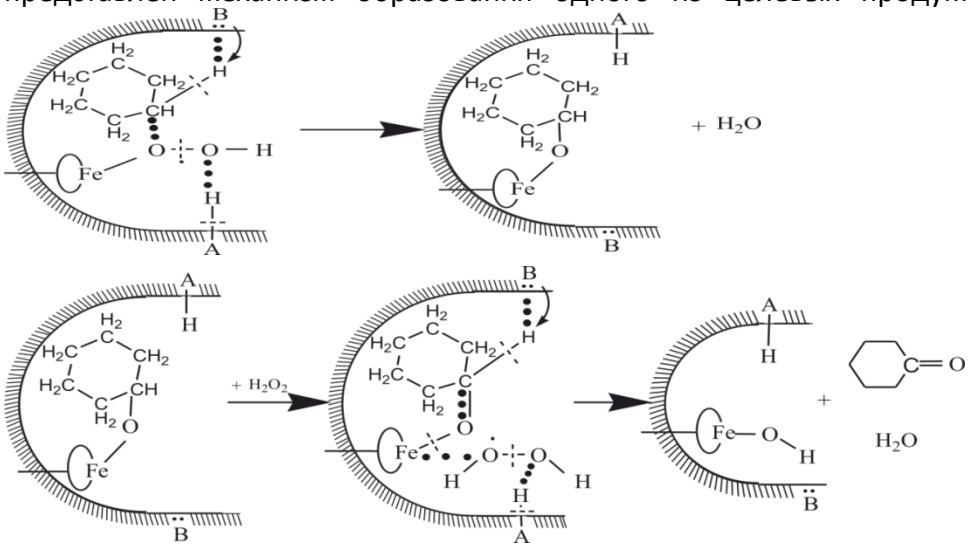

***Рис.1.*** *Температурная зависимость выходов продуктов окислительного превращения циклогексана пероксидом водорода на биомиметике per-FTPhPFe(III)/$Al_2O_3$: $C_{H_2O_2}$ =25%, $V_{H_2O_2}$ =1.41мл/ч, $V_{C_6H_{12}}$ =0.9 мл/ч, $C_6H_{12}$:$H_2O_2$=1:1.5*
*1 – конв. $C_6H_{12}$; 2 – $C_6H_{11}OH$; 3 - $C_6H_{10}O$; 4 - $C_6H_{10}$; 5 - $C_6H_8$; 6 - $O_2$*

Из рисунка видно, что с наибольшей скоростью протекает реакция окисления циклогексана в циклогексанол и циклогексанон при 150-180°C, с увеличением температуры резко увеличивается выход циклогексена и обнаруживаются следы циклогексадиена (200-230°C). В это время выход циклогексанола снижается, а выход циклогексанона при 180°C проходит через максимум. Температурная зависимость кинетических кривых показывает, что начиная с 200°C разложение $H_2O_2$ на молекулярный кислород стабилизируется, что указывает на то, что пероксид водорода полностью расходуется на протекание двух взаимосвязанных реакций (каталазной и монооксигеназной). Полученные данные находятся в согласии с теорией и практикой когерентно-синхронизированных реакций [3]. Когерентно-синхронизированный характер процесса связан с индуцирующей способностью $H_2O_2$, которая

способствует образованию в системе высокоактивного промежуточного комплекса ($ImtOH+H_2O_2 \rightarrow ImtOOH+H_2O$), взаимодействие которого (ImtOOH) с исходными реагентами ($H_2O_2$ и $C_6H_{12}$) приводит к образованию конечных продуктов реакции – $C_6H_{11}OH$, $C_6H_{10}O$, $C_6H_{10}$, $H_2O$ и $O_2$ . Рассмотрены механизмы реакций образования каждого продукта окисления в контексте когерентно-синхронизированных реакций.

Использованный нами в качестве матрикса $Al_2O_3$ обладая кислотно-основными свойствами имеет Бренстедовские и Льюисовские кислотные и основные центры, которые играют ключевую роль в образовании продуктов реакции. Оксид алюминия выступает в качестве донора и акцептора протонов, тем самым способствуя разрыву и образованию связей.

Подробное изучение характеристик этих центров даёт полное понятие о механизме окислительно-восстановительного действия биомиметического катализатора и о возможности селективного превращения субстрата в целевые продукты. На рис. 2 представлен механизм образования одного из целевых продуктов – циклогексанона:




(1)

(2)

Согласно результатам исследований и представленных схем (1 и 2) прямое превращение циклогексана в циклогексанон происходит через образования промежуточного биомиметик - субстратного комплекса Imt-O-$C_6H_{11}$, который образуется при взаимодействии интермедиата (ImtOOH) с циклогексаном (1). Взаимодействие этого комплекса с другой молекулой $H_2O_2$ приводит к окислительно-восстановительной трансформации комплекса в циклогексанон, воду и в исходный биомимик (2).

**Литература:**

[1] T.M. Nagiev, Coherent Synchronized Oxidation Reactions by Hydrogen Peroxide. Amsterdam: Elsevier. 2007. 325 p.

[2] Sariyya Aghamammadova, Inara Nagieva, Latifa Gasanova, Tofik Nagiev, Catalytic monooxidation of cyclohexane by hydrogen peroxide in the gas phase // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, April 2019, Vol. 126, Issue 2, pp. 701–715.

[3] T.M. Nağıyev, The Theory of Coherent Synchronized Reactions: Chemical Interference Logics // Materials Sciences and Applications, 2015, 6, pp. 152-170.

## СД-II-96

# Влияние состава на кислотно-основные и каталитические свойства феррита кобальта в реакции разложения оксида азота (I)

Денисова К.О. Ильин А.А., Ильин А.П., Сахарова Ю.Н.
*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
*Kristi1992_1992@mail.ru*

Оксид азота (I) – практически всегда является сопутствующим продуктом в процессах, связанных с химической переработкой связанного азота и сжигания органического топлива. $N_2O$ является мощным парниковым газом из-за его длительного воздействия на атмосферу (110-150 лет). Разработка новых катализаторов является одним из наиболее перспективных методов снижения выбросов $N_2O$ из-за высокой эффективности и низких энергозатрат. В последнее время значительные исследовательские усилия были сосредоточены на разработке новых каталитических систем для борьбы с выбросами $N_2O$. [1].

Целью работы является исследование влияния прекурсоров на формирование фазы феррита кобальта и выявление взаимосвязи донорно-акцепторных и каталитических свойств в процессе разложения $N_2O$. В связи с этим были приготовлены и исследованы образцы железокобальтового катализатора на основе феррита кобальта.

С помощью рентгенофазового анализа установлено, что феррит кобальта образуется при температуре менее 300°С, кроме того, изменение состава активированной смеси приводит к качественному изменению продуктов (рис. 1a, b, c). Так, при увеличении доли оксалата кобальта в активируемой смеси до 1,3 (в пересчете на CoO) приводит к образованию фазы $Co_3O_4$. Уменьшение доли оксалата кобальта $CoC_2O_4$ до 0,7 не приводит к значительному изменению рентгенограмм по сравнению с ферритом кобальта стехиометрического состава. (Рис.1a.)

Исследование феррита кобальта методом сканирующей электронной микроскопии показало, что синтезированный порошок феррита кобальта по оксалатной технологии представляет собой сферические частицы размером. Исследование гранулометрического состава показало, что полученные нано-порошки феррита кобальта имеют логарифмически нормальный характер распределения (Рис. 2.). В промежутке между ними агрегаты нано-частиц (темные пятна), из которых сформировались более крупные частицы порошка.

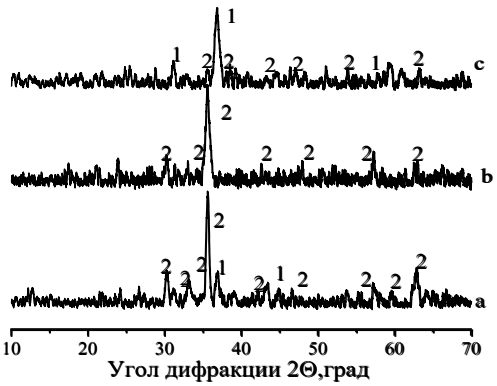



*Рис. 1. Рентгенограмма $CoFe_2O_4$*
*Соотношение $CoO:Fe_2O_3$: a- 0,7; b-1; c – 1,3*
*1- $Co_3O_4$; 2 – $CoFe_2O_4$*

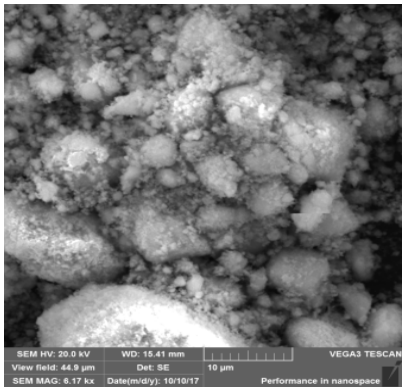


*Рис. 2. Микрофотография $CoFe_2O_4$*

## СД-II-96

Возможность управлять донорно-акцепторными свойствами поверхности феррита кобальта представляет несомненный интерес для создания эффективных катализаторов на основе $Fe_2O_3$:CoO, т.к. наличие кислотно-основных центров определяет каталитическую активность катализатора, а присутствие основных центров необходимо учитывать при прогнозировании способности работы катализатора для процесса разложения $N_2O$ [2].

Нами было установлено, что увеличение содержания оксида кобальта позволяет увеличить количество кислотных центров и понизить температуру в процессе конверсии оксида азота (I) на 40-80ºС. В таблице сопоставлены данные о количестве поверхностных кислотных и основных центров, а также влиянии технологических газов на активность катализатора с различным соотношением основных компонентов. Из представленных данных следует, что повышение силы поверхностных основных центров и увеличение их концентрации приводит к заметному увеличению активности феррита кобальта с избытком оксида кобальта. Можно утверждать, что увеличение содержания $Co_3O_4$ в составе образца катализатора сопровождается увеличением общей активности.

| № п/п | Соотно-шение $Fe_2O_3$:CoO | Степень конверсии $N_2O$ | | | ИК-спектр, $NH_3$,$10^{18}$ ед/м$^2$ | ТПД $NH_3$, $10^{18}$ ед/м$^2$ | Индикатор метод, $10^{18}$ ед/м$^2$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $T_{100\%}$ 1,1 МПа | $T_{100}$% $H_2O$ 9 МПа | $T_{100}$% $O_2$ 2 МПа | | | Кислотные центры | Основные центры |
| 1 | 0,7 | 390 | 380 | 470 | 0.110 | 0,105 | 0,105 | 1,05 |
| 2 | 1,0 | 350 | 370 | 450 | 0.15 | 0,14 | 0,16 | 1,84 |
| 3 | 1,3 | 311 | 360 | 430 | 0.320 | 0,315 | 0,318 | 2,78 |

Таким образом, полученные результаты показали, что и каталитические характеристики, и донорно-акцепторные свойства поверхности изученных образцов катализаторов влияют на процесс разложения оксида азота (I). Возможность управлять донорно-акцепторными свойствами поверхности феррита кобальта представляет несомненный интерес для создания эффективных катализаторов, т.к. наличие кислотных и основных центров позволяют прогнозировать каталитическую активность.

Практическая часть работы выполнена в рамках плана работ лаборатории синтеза, исследований и испытания каталитических и адсорбционных систем для процессов переработки углеводородного сырья (созданной при поддержке Минобрнауки РФ на 2012-2022) тема № FZZW-2020-0010) и при стипендиальной поддержке Президента РФ (№ 15493ГУ/2020).

**Литература:**

[1] Денисова, К.О., Ильин А.А., Румянцев Р.Н., Ильин А.П. // Журнал общей химии 2020. Т. 90. № 6. С. 948-952

[2] Денисова, К.О Ильин А.А., Румянцев Р.Н., Ильин А.П., Смирнов Н.Н. // Теоретические основы химической технологии. 2020. Т.54. №6. С. 784-792

## СД-III-1
# Нанокомпозитные материалы на основе цератов и титанатов висмута для кислородпроводящих мембран

Беспалко Ю.Н.[1], Шлома А.В.[1,2], Еремеев Н.Ф.[1], Улихин А.С.[3], Садыков В.А.[1,2]
*1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*
*2 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*
*3 – Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия*
*bespalko@catalysis.ru*

Интенсивный поиск и исследование свойств кислородпроводящих оксидов связан с возможностью их использования в различных электрохимических устройствах (топливных элементах, сепараторах, электролизерах и др.) для получения экологически чистой энергии. Кроме того, кислородпроводящие мембраны на их основе могут использоваться для создания компактных устройств, таких как каталитические мембранные реактора, основанных на процессах, в которых селективно применяется кислород, что является перспективной альтернативой традиционным технологиям конверсии топлив. Среди множества типов мембран отдельное место занимают плотные неорганические мембраны со смешанной ионной-электронной проводимостью, позволяющие выделять кислород из сложных смесей с высокой селективностью [1].

Для создания нанесенных тонкослойных мембран выделения $O_2$ наиболее перспективными материалами считаются нанокомпозиты, состоящие из оксидов со смешанной электрон-ионной проводимостью. В данной работе представлены результаты синтеза и исследования сложных оксидов со структурой пирохлора $Bi_{1,6}Y_{0,4}Ti_2O_7$, $Bi_2Ce_2O_7$, $Bi_{1,6}Y_{0,4}Ce_2O_7$ и нанокомпозитов на их основе с добавлением $Ce_{0,9}Y_{0,1}O_2$ и $PrNi_{0,5}Co_{0,5}O_3$. Генезис реальной структуры и текстуры полученных материалов детально исследованы с использованием РФА, ИК и КР спектроскопии, ПЭМ с элементным анализом, СЭМ. Транспортные свойства изучены с помощью изотопного обмена в проточном реакторе в изотермическом и температурно-программируемом режимах и спектроскопии импеданса.

Допирование пирохлоров катионами металлов с ионными радиусами, близкими или меньшими, чем у висмута, способствует повышению их стабильности в широком интервале температур. Кроме того, введение допирующего катиона иттрия в положение А пирохлорной структуры для оксидов $Bi_2Ti_2O_7$ и $Bi_2Ce_2O_7$ увеличивает их ионную проводимость. Добавление оксида $PrNi_{0,5}Co_{0,5}O_3$ со структурой перовскита и флюорита $Ce_{0,9}Y_{0,1}O_2$ приводит к росту общей проводимости полученных нанокомпозитов. Исследования гетерообмена изотопов кислорода пирохлоров и композитов с $C^{18}O_2$ показали, что скорость поверхностного кислородного обмена с $CO_2$ и подвижность $O_2$ в пирохлорных образцах очень высоки и максимальны для цератов висмута. Полученные нанокомпозитные материалы являются перспективным материалами для использования их в качестве кислородпроводящих слоев мембран.

**Благодарности:**
Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-1210011390054-1)

**Литература:**
[1] Tan X., Li K. Dense ceramic membranes for membrane reactors //Handbook of Membrane Reactors. – Woodhead Publishing, 2013. – С. 271-297.

# СД-III-2
# Получение водорода из муравьиной кислоты на Pd-катализаторах, нанесённых на азотсодержащие углеродные материалы

Голубь Ф.С.[1], Булушев Д.А.[1], Пармон В.Н.[1,2]
*1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*
*2 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*
*Fedorglb@gmail.com*

В настоящее время муравьиная кислота (МК) рассматривается как один из наиболее перспективных органических носителей водорода. МК малотоксична, стабильна при нормальных условиях, обладает высокой водородной плотностью (53 $г_{H_2}/л_{HCOOH}$). В отличие от метанола разлагается с образованием $CO_2$ и $H_2$ при более низких температурах без необходимости присутствия паров воды. К преимуществам также можно отнести то, что МК является побочным продуктом некоторых промышленных процессов, а также может быть получена из $CO_2$ и возобновляемой биомассы.

Высокие требования к водородному сырью делают необходимым использование высокоактивных и высокоселективных катализаторов разложения МК. К таким катализаторам можно отнести нанесённые на азотсодержащие углеродные материалы Pd-катализаторы.

В данной работе в качестве азотсодержащего прекурсора использовался меламин, способный при температуре 400°C и более образовывать графитоподобный нитрид углерода (g-$C_3N_4$). g-$C_3N_4$ содержит в высокой концентрации пиридиновые азотные центры, способные эффективно связывать Pd, повышая активность катализатора. Исходный меламин наносился на мезопористый углеродный материал Сибунит (Sib) (гранулы 0,2-0,5 мм) в различных массовых соотношениях (1:4 – 1:1). На основе данных носителей были получены 1 %-ые (вес) Pd-катализаторы путём пропитки носителя раствором $Pd(acac)_2$ с последующей обработкой в токе 2,5% HCOOH/Ar при 300°C для удаления лигандов и стабилизации катализаторов [1].

Мы провели исследование зависимости конверсии МК от температуры в диапазоне температур 100-300°C в проточном реакторе, в котором находился слой исследуемого катализатора. Исходя из полученных данных, были рассчитаны удельные активности при 140°C. На Рис. 1 видно, что каталитическая активность образца растёт с увеличением содержания меламина. Наиболее активный образец, имеющий исходное соотношение Mel:Sib 1:1, проявляет активность в ~4 раза превышающую активность немодифицированного образца. Это полностью согласуется с значениями кажущейся энергии активации, равной 46 кДж/моль для Pd/Sib в сравнении с 32-35 кДж/моль для меламин-содержащих образцов.

Для сравнения нами был получен ряд других катализаторов. В одном из образцов мы заменили меламин на дициандиамид (DCDA). Поскольку синтез g-$C_3N_4$ из DCDA протекает через образование меламина, DCDA был взят в таком эквиваленте, чтобы итоговое содержание азота в носителе соответствовало образцу Mel/Sib (1:4). Другие носители были получены из меламина при температуре 550°C. Синтез при 550°C на воздухе приводит к полному выгоранию исходного меламина, чего не наблюдается в атмосфере Ar. На Рис. 1 видно, что замена меламина на DCDA или варьирование температуры синтеза незначительно

отражаются на активности образцов, исходя из чего можно сделать вывод, что температура 400°C является оптимальной для получения активных катализаторов.

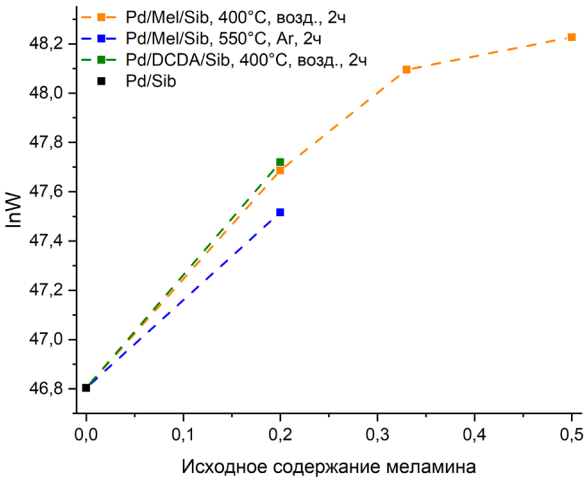



*Рис. 1. Зависимость удельной активности полученных образцов от содержания N-прекурсора.*

Из данных табл. 2 видно, что образцы, полученные при 400°C, проявляют схожую высокую селективность образования водорода, что может свидетельствовать о формировании при данной температуре наиболее эффективных азотных центров.

*Табл. 2 Селективность образования водорода при 140°C для исследуемых катализаторов*

| | Pd/Sib | Pd/MeI/Sib 1:4, 400°C | Pd/MeI/Sib 1:4, 550°C | Pd/DCDA/Sib 1:4, 400°C | Pd/MeI/Sib 1:2, 400°C | Pd/MeI/Sib 1:1, 400°C |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $S_{H2,\ 140°C}$, % | 97,2 | 98,0 | 96,6 | 98,9 | 98,8 | 98,9 |

Образцы были исследованы на стабильность в условиях реакции. За 5 часов реакции конверсия МК не изменялась, исходя из чего можно сделать вывод, что катализаторы стабильны. Для определения природы активности образов были проведены различные физико-химические исследование. Метод ПЭМ показал небольшое различие в среднем размере частиц на разных носителях (2,0-2,6 нм). Анализ образцов методом РФЭС, проведённой после восстановления водородом в специальной камере, выявил наличие в наиболее активных образцах форм $Pd^{2+}$, соответствующих атомарному состоянию Pd, связанного с азотными центрами носителя. Изменение концентрации Pd при РФЭС анализе образцов после размалывания гранул катализаторов свидетельствует о неравномерном распределении Pd по носителю и о возможном корочковом распределении Pd по грануле катализатора. Мы считаем, что электронодефицитное состояние $Pd^{2+}$, обусловленное сильным взаимодействием металла с азотными центрами носителя, обеспечивает высокую активность (в 3,5 раза превышающую активность Pd/Sib), селективность (98-99% по $H_2$) и стабильность (5 ч) полученных при 400°C катализаторов.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 17-73-30032.

**Литература:**

[1] F.S. Golub, S. Beloshapkin, A.V. Gusel'nikov, V.A. Bolotov, V.N. Parmon, D.A. Bulushev. Energies 2019, 12, 3885

## СД-III-3
## Катализируемое кобальтом лигандо-направленное окислительное C-H/N-H сочетание N-(хинолин-8-ил)бензамида

Доленговский Е.Л., Дудкина Ю.Б., Будникова Ю.Г.
*ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия*
*dolengovski@gmail.com*

Прямая функционализация C-H связей является на сегодняшний день перспективным направлением, так как данный подход соответствует принципам атом-экономии, что делает его более экологичным методом синтеза [1]. В частности, лигандонаправленные превращения отличаются большей селективностью, поскольку протекают через циклометаллированные интермедиаты, чем и привлекают к себе большой интерес. В литературе хорошо описаны и охарактеризованы циклометаллированные интермедиаты на основе металлов платиновой группы (Pd, Au, Ru и т.д.) [2,3].

В последнее время все большую популярность обретают катализаторы на основе более дешевых, доступных 3d-металлов. В частности, кобальтовые комплексы зарекомендовали себя как эффективные катализаторы окислительных реакций, в некоторых случаях не уступающие дорогим благородным металлам [4,5]. Однако на сегодняшний день изучено очень мало циклометаллированных комплексов кобальта, так как выделение, доказательство структур таких металлациклов, изучение их свойств является актуальной проблемой.

В рамках данной работы были проведены реакции получения циклометаллированных комплексов Co(III) с целью подбора оптимальных условий. Выделенные интермедиатные комплексы были охарактеризованы с помощью метода РСА, а также изучены их электрохимические свойства методом ЦВА. (Рис 1)

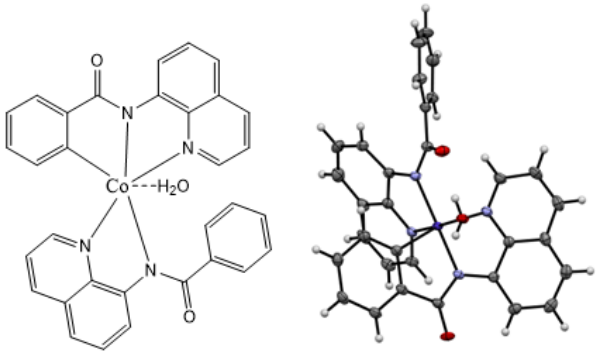



*Рис. 1. Строение интермедиатного циклометаллированного комплекса Co (III)*

Были получены и выделены продукты C-H\C-H окислительного гомосочетания N-(хинолин-8-ил)бензамида, а также ранее не описанное C-H\N-H сочетание. (Рис 2)

## СД-III-3

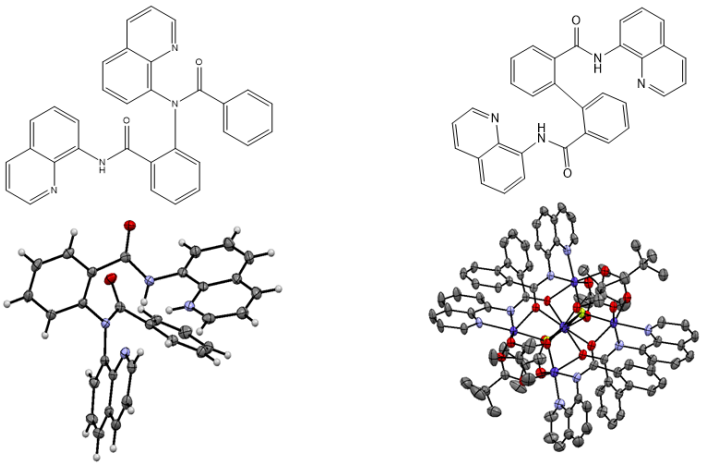


*Рис. 2. Строение продуктов окислительного гомосочетания N-(хинолин-8-ил)бензамида*

Проведены реакции C-H активации и функцианолизации в мягких электрохимических условиях (комнатная температура, без использования дополнительных окислителей) с различными реагентами.(морфолин и др.) (Схема 1)

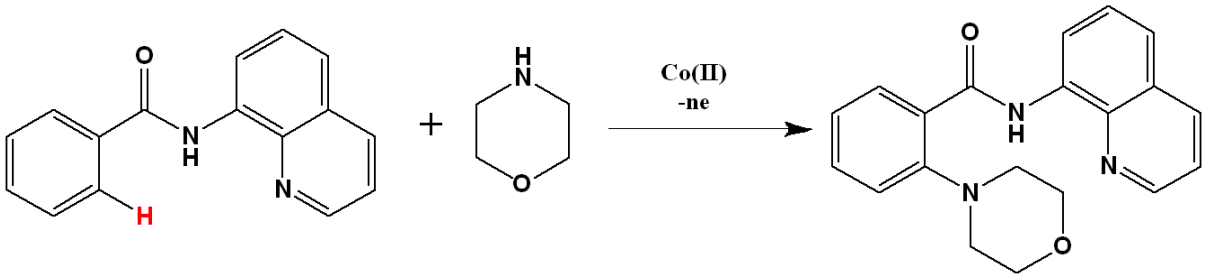



*Схема 1. Электрохимическая реакция C-H\N-H функционализации N-(хинолин-8-ил)бензамида*

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 19-13-00016.

**Литература:**

[1] Liu C. et al. Oxidative coupling between two hydrocarbons: An update of recent C–H functionalizations //Chemical reviews. – 2015. – Т. 115. – №. 22. – С. 12138-12204.
[2] Wang G. W. et al. Cyclometalated ruthenium catalyst enables ortho-selective C–H alkylation with secondary alkyl bromides //Chem. – 2020. – Т. 6. – №. 6. – С. 1459-1468.
[3] Jiang J. J. et al. Chiral Cyclometalated Oxazoline Gold (III) Complex-Catalyzed Asymmetric Carboalkoxylation of Alkynes //Organic letters. – 2019. – Т. 21. – №. 16. – С. 6289-6294.
[4] Meyer T. H. et al. Insights into Cobalta (III/IV/II)-Electrocatalysis: Oxidation-Induced Reductive Elimination for Twofold C− H Activation //Angewandte Chemie International Edition. – 2020. – Т. 59. – №. 27. – С. 10955-10960.
[5] Maity S. et al. Switch to allylic selectivity in cobalt-catalyzed dehydrogenative Heck reactions with unbiased aliphatic olefins //ACS Catalysis. – 2016. – Т. 6. – №. 8. – С. 5493-5499.

## СД-III-4
## Электроокисление ацетальдегида на серебре

Клейникова С.А.[1,2], Золотухина Е.В.[2]
*1 – Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия*
*2 – Институт проблем химической физики, Москва, Россия*
*ksofi3003@gmail.com*

Электрокаталитическое окисление спиртов и альдегидов лежит в основе работы спиртовых топливных элементов и привлекает внимание многих исследователей [1]. Это сложный многостадийный процесс, исследование его механизма до сих пор остается актуальной задачей.

В данной работе процесс электроокисления ацетальдегида проводился в водных и водно-этанольных растворах с использованием гладкого серебряного электрода методом циклической вольтамперометрии (ЦВА). Было выявлено, что процесс идет только в щелочных растворах, тогда как в кислой и нейтральной среде электроокисление ацетальдегида не наблюдалось (Рис.1). Кроме того, было установлено, что в данном дипазоне потенциалов этанол не окисляется, а токовые отклики электроокисления ацетальдегида присутствуют даже в концентрированных этанольных растворах [2].

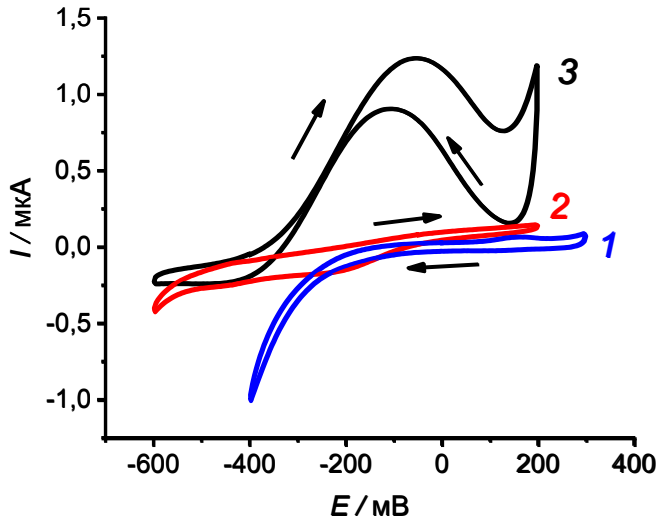



*Рис.1. ЦВА серебряного электрода в 20 мМ растворе ацетальдегида в 0.1 М KNO3 + 0.1 М HNO3 (1), 0.1 М KNO3 (2), 0.1 М NaOH (3) в пределах от -0.6 В до 0.2 В. Скорость развертки 50 мВ/с.*

Состав исследуемых растворов был уточнен с помощью 1Н-ЯМР анализа. Согласно полученным спектрам (Рис.2), в щелочном растворе отсутствует карбонильная форма ацетальдегида, присутствует только гидратированная форма (гем-диол) и соответствующий анион. Полученные данные позволяют сделать вывод, что именно данный анион, присутствующий в большом количестве в щелочной среде, является электроактивной частицей [2].

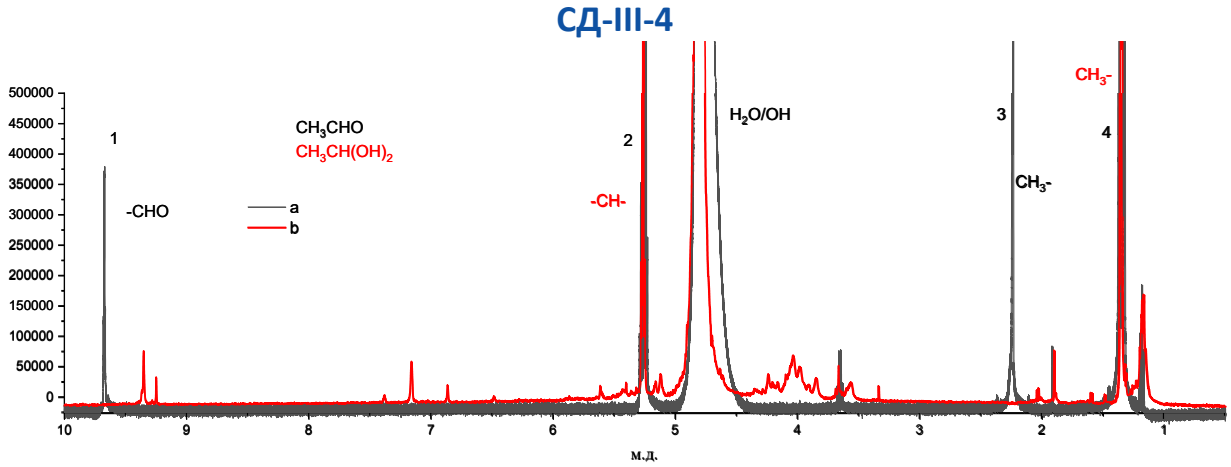



*Рис.2. 1H-ЯМР спектры (a) ацетальдегида в $D_2O$, (b) ацетальдегида в 0.1 M NaOH.*

**Литература:**

[1] Z.X. Liang, T.S. Zhao, J.B. Xu, L.D. Zhu // Electrochimica Acta. 2009. T.54. C. 2203–2208.

[2] S.A. Kleinikova, K.V. Gor'kov, E.V. Gerasimova, N.N. Dremova, E.V. Zolotukhina // Electrochimica Acta. 2021. T.377. C. 138076.

# СД-III-5
# Влияние меди на фотокаталитическую активность титаноксидных катализаторов под действием видимого света

Ковалевский Н.С., Селищев Д.С., Козлов Д.В.
*Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*
*nikita@catalysis.ru*

$TiO_2$ нашел широкое применение в фотокатализе за счет своей высокой активности, стабильности и безопасности для живых организмов. Высокая активность в окислительных процессах достигается благодаря расположению валентной зоны и зоны проводимости $TiO_2$, обеспечивающих образование под действием света УФ-диапазона высоко реакционноспособных частиц, способных осуществлять полное окисление различных типов загрязнителей. Однако, постепенный отказ от ртутных источников освещения, высокая стоимость УФ светодиодов и низкое содержание УФ-излучения в солнечном свете приводит к необходимости разработки новых фотокатализаторов, чувствительных к видимому свету. Модификация $TiO_2$ металлами и, в частности, медью является одним из наиболее простых способов расширения спектра действия титаноксидных катализаторов. Поверхностная модификация $TiO_2$ медью приводит к большому количеству разных состояний меди на поверхности $TiO_2$, таких как $Cu^0$, $Cu_xO$, $Cu^{2+}$. Существует несколько предположений о причинах появления активности под действием видимого света для Cu-модифицированного $TiO_2$, таких как возникновение плазмонного резонанса в частицах Cu, собственное поглощение нанокристаллических частиц $Cu_2O$ или межфазное возбуждение с валентной зоны $TiO_2$ на частицы или кластеры $Cu_xO$, и однозначного ответа на этот вопрос до сих пор нет. Поскольку данные частицы обладают собственными характерными поглощениями, то причина возникновения активности под действием видимого света в конкретной реакции может быть установлена с помощью изучения спектров действия данных катализаторов.

Для этих целей была синтезирована серия титаноксидных катализаторов, на поверхностность которых была нанесена медь. Для этого нанокристаллический $TiO_2$ анатазной модификации был суспендирован в воде, после чего к суспензии был добавлен раствор ацетата меди (II) с последующим восстановлением раствором $NaBH_4$. Были синтезированы катализаторы с содержанием меди от 0,1% до 1,9% с шагом в 0,3%. Активность катализаторов исследовалась в проточной установке в реакции окисления паров ацетона под действием видимого излучения [1]. Изучение спектров действия катализаторов проводили с использованием 15 светодиодов с основными длинами волн от 380 до 730 нм, настроенных на одинаковый поток фотонов [2].

Исходный $TiO_2$ поглощает только УФ-излучение и полностью отражает в видимой и ИК-области. Модифицированные медью катализаторы поглощали не только УФ, но и видимое и ИК-излучение: наблюдались полосы поглощения в областях 350-500 нм, 580 нм и 600-800 нм, которые были отнесены к межфазному переносу заряда с валентной зоны $TiO_2$ на кластеры $Cu_xO$, плазмонному резонансу металлической меди и собственному поглощению полупроводниковых частиц CuO соответственно [3].

## СД-III-5

Исходный диоксид титана не обладает активностью под действием видимого излучения. В случае Cu-модифицированного $TiO_2$ наблюдалась активность под действием синего света. При малых содержаниях меди фотоактивность монотонно увеличивалась с увеличением ее содержания, а затем при содержании больше 1% достигала постоянного значения (см. Рис. 1 *слева*).

Для установления причин возникновения активности в видимой области спектра были изучены спектры действия исходного и Cu-модифицированного $TiO_2$. Если причиной возникновения активности под действием видимого света является межфазный перенос заряда, то медь-модифицированный $TiO_2$ должен обладать активностью в области от 400-500 нм. Если причиной является плазмонный резонанс, то активность должна наблюдаться в области до 580 нм, если собственное поглощение, то в области до 800 нм.

Как и ожидалось, исходный $TiO_2$ анатазной модификации не имеет активности в области от 424 нм до 730 нм, тогда как модифицированный медью $TiO_2$ проявляет активность вплоть до 500 нм (см. Рис. 1 *справа*). На основании этих данных можно заключить, что межфазный перенос заряда с валентной зоны $TiO_2$ на кластеры $Cu_xO$ является основной причиной возникновения активности под действием видимого света.

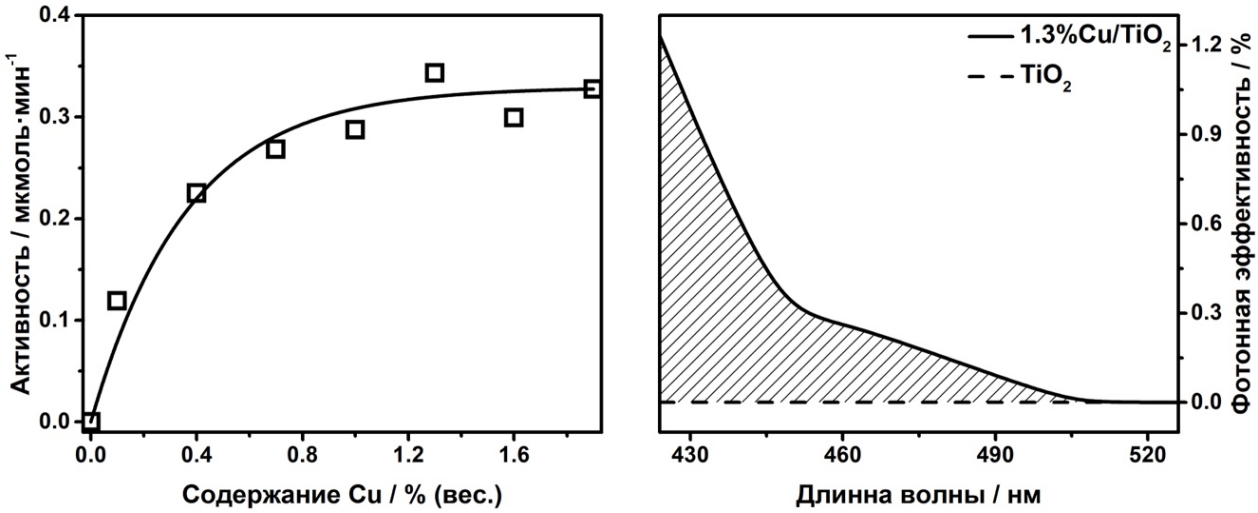



*Рис. 1 – Зависимость активности катализатора от содержания меди (слева); Спектры действия модифицированного Cu/$TiO_2$ и исходного $TiO_2$ (справа).*

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Новосибирской области № 19-43-543038; РФФИ № 20-33-90309.

**Литература:**

[1] Kovalevskiy N et al // Data in Brief 2019 V24 P103917.
[2] Lyulyukin M, Kovalevskiy N et al // MethodsX 2021 V8 P101221.
[3] Endo-Kimura M et al // Catalysts 2020 V10 P1–27.

# СД-III-6
# Электрокаталитическое C($sp^2$)-H аминирование ароматических и N-(гетеро)ароматических соединений с участием солей и комплексов Co, Cu, Ag

Кононов А.И., Стрекалова С.О., Грязнова Т.В., Бочкова О.Д., Будникова Ю.Г.
*ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия*
*kononovsnz97@gmail.com*

Ароматические амины (ариламины) относятся к важному классу органических соединений, структурный остов которых содержится в различных природных продуктах, функциональных материалах, фармацевтических препаратах, агрохимикатах и красителях [1]. Ариламины являются универсальными строительными блоками для синтеза различных N-гетероциклов и широко используются в качестве лигандов в различных органических синтезах, а также в качестве мономеров в синтезе полимеров [2-3]. В свете большой важности соединений этого класса, наблюдается растущий интерес к разработке высокоэффективных и экологически безопасных синтетических стратегий для получения (гетеро)ариламинов. Таким эффективным и экологически приемлемым способом является электрокатализ под действием производных переходных металлов (Co, Cu, Ni и т.д.), как в гомогенной, так и наногетерогенной форме [4].

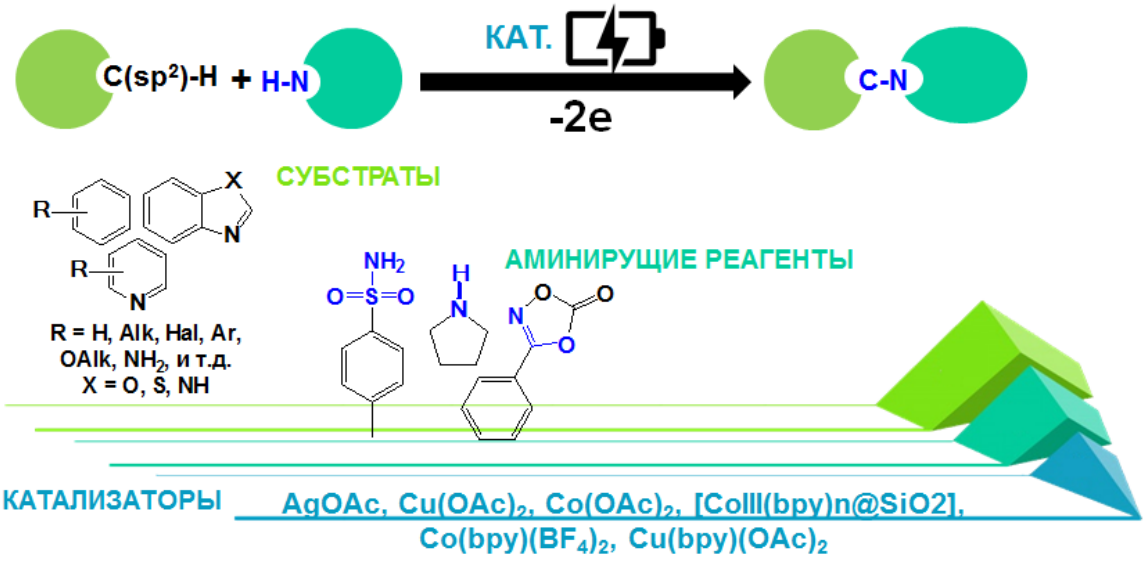



*Рис. 1. Электрохимически индуцируемое C-H/N-H сочетание ароматических ((гетеро)ароматических) субстратов и аминирующих реагентов с участием катализаторов на основе переходных металлов.*

Ряд каталитических систем (соли и комплексы меди, серебра, кобальта, в том числе наночастицы $Co(bpy)_3@SiO_2$) был протестирован в электрохимически индуцируемых реакциях C-H/N-H сочетания с различными аминирующими реагентами (тозиламин, пирролидин, 3-фенил-1,4,2-диоксазол-5-он) (Рис. 1). Продукты аминирования были получены с выходами до 90%. Методом ЦВА исследованы редокс свойства используемых каталитических систем и аминирующих реагентов. Предложена общая схема протекающих процессов [4].

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 19-13-00016.

**Литература:**

[1] Vineis P., Pirastu R. // Cancer Causes & Control. 1997. Т.8. P. 346-355.
[2] Didehban K., Vessally E., Salary M., Edjlali L., Babazadeh M. // Journal of CO2 Utilization. 2018. Т. 23. P. 42-50.
[3] Kim K., Shin M.J., Kim Y.T., Kim J.I., Kim Y.J. // Polymers. 2018. Т. 10. P. 350.
[4] Budnikova Y.H., Bochkova O., Khrizanforov M., Nizameev I., Kholin K., Gryaznova T., Laskin A., Dudkina Y., Strekalova S., Fedorenko S., Kononov A., Mustafina A.// ChemCatChem – 2019 – 11(22) – 5615-5624

## СД-III-7
## Получение и свойства фотокатализаторов H(Nd,Pr)$NaNb_3O_{10}$

Крашенинникова О.В., Сыров Е.В., Смирнов С.М., Сулейманов Е.В., Князев А.В.
*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,*
*Нижний Новгород, Россия*
*okkraska@gmail.com*

Среди неорганических слоистых перовскитов особый интерес представляют фазы Диона – Якобсона в связи с их высокой фотокаталитической активностью в реакциях разложения воды и органических соединений под действием УФ-излучения, а также способностью к ионному обмену с образованием новых метастабильных слоистых перовскитов. Общую химическую формулу данных соединений можно представить как $A'[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]$, где A' = ($Li^+$, $Na^+$, $K^+$, $Rb^+$, $Cs^+$, $H^+$, $Ag^+$, $NH_4^+$, $CuCl^+$, $FeCl^+$), A = ($Ca^{2+}$, $Sr^{2+}$, $Ba^{2+}$, $Bi^{3+}$, $Na^+$, $Ln^{3+}$) и B = ($Nb^{5+}$, $Ta^{5+}$, $Ti^{4+}$, $Mn^{4+}$). Числом n характеризуется количество октаэдров в перовскитных слоях, разделенных межслойным катионом A'.

Фотокаталитическая активность фаз Диона – Якобсона в реакциях получения водорода и кислорода из воды или раствора метилового спирта была исследована для многих комбинаций элементов [1]. Было выявлено резкое увеличение скорости реакции после замещения катионов межслойного пространства на протоны. Это может быть объяснено тем, что протонированные фазы способны к внедрению молекул воды и метилового спирта в межслойное пространство, где непосредственно и происходит реакция окисления. Достичь полного замещения межслойного катиона на протоны можно с помощью ионообменных реакций.

Важной задачей является не только повышение фотокаталитической активности материалов, но и смещение рабочего спектра излучений в видимую область (для протекания реакций под действием солнечного света). Было выявлено, что частичное замещение катионов A на лантан приводит к повышению фотокаталитической активности в реакции разложения метилового спирта и к смещению края полосы поглощения в сторону видимого света [2]. Полное замещение, однако, было достигнуто в последние годы с помощью гетеровалентного изоморфизма вида $2M_I^{2+} \rightarrow (M_{II}^{3+} + M_{III}^{+})$ с получением новых фаз Диона – Якобсона состава $A'LnNaNb_3O_{10}$ (Ln = La, Nd, Pr).

Новые протонированные фазы Диона – Якобсона были получены по следующим реакциям:

$$RbNO_3 + 0.5Nd_2O_3 + NaNO_3 + 1.5Nb_2O_5 \rightarrow RbNdNaNb_3O_{10} + 2NO_2 + 0.5O_2 \quad (1)$$

$$RbNO_3 + Pr(NO_3)_3{\cdot}6H_2O + NaNO_3 + 1.5Nb_2O_5 \rightarrow RbPrNaNb_3O_{10} + 5NO_2 + 6H_2O + 1.25O_2 \quad (2)$$

$$RbNdNaNb_3O_{10} + HCl \rightarrow HNdNaNb_3O_{10} + RbCl \quad (3)$$

$$RbPrNaNb_3O_{10} + HCl \rightarrow HPrNaNb_3O_{10} + RbCl \quad (4)$$

Реакции 1-2 проводились в твердой фазе при температуре 1473 К в течение 3 дней, реакции 3-4 – в 6М растворе соляной кислоты при температуре 340 К в течение 8 дней. Полнота протекания реакции контролировалась методом энергодисперсионной спектроскопии, фазовая чистота – методом порошковой рентгенографии.

## СД-III-7

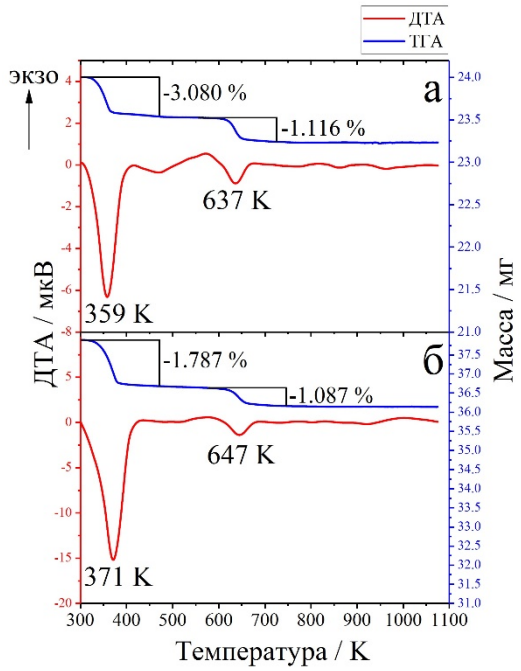



*Рис. 1. Кривые ДТА и ТГА для а) $HNdNaNb_3O_{10}\cdot 1.1H_2O$ и б) $HPrNaNb_3O_{10}\cdot 0.6H_2O$*

Одним из основных условий длительной работы фотокатализатора является его устойчивость к внешним условиям, в том числе температурным. Термическая устойчивость полученных веществ была изучена на синхронном ДТА/ТГА анализаторе. Для Rb-содержащих фаз до 1073 К видимых эффектов ДТА не наблюдается. Однако на каждой кривой ДТА для $HNdNaNb_3O_{10}$ и $HPrNaNb_3O_{10}$ наблюдалось по два эндотермических эффекта. Первый эффект при 359 и 371 К соответствует потере кристаллизационной воды [3]. Количества кристаллизационной воды были рассчитаны по потерям массы в данных ТГА и итоговые формулы имеют вид $HNdNaNb_3O_{10}\cdot 1.1H_2O$ и $HPrNaNb_3O_{10}\cdot 0.6H_2O$. Процесс обезвоживания соединений протекает в одну стадию, при этом безводные фазы сохраняют общий мотив слоистой структуры. Вторым ДТА эффектом при 637 или 647 К для $HNdNaNb_3O_{10}$ и $HPrNaNb_3O_{10}$, соответственно, является разложение слоистой структуры перовскита за счет обезвоживания и удаления протона из межслоевого пространства. ИК-спектры полученных соединений также подтверждают наличие кристаллизационной воды.

Ширину запрещенной зоны, потенциалы валентной зоны и зоны проводимости полученных веществ рассчитывали из спектров диффузного отражения. Значения ширины запрещенной зоны составили $E_g(HNdNaNb_3O_{10}\cdot 1.1H_2O)$ = 3.41 эВ, $E_g(HPrNaNb_3O_{10}\cdot 0.6H_2O)$ = 3.16 эВ. Анализ полученных значений показал, что синтезированные вещества могут быть использованы для разложения органических соединений под действием УФ-излучения, но не могут быть использованы для генерации водорода под действием солнечного света. Примечательно, что соединения, содержащие празеодим, имеют меньшую ширину запрещенной зоны, это может быть полезно для дальнейших поисков фотокатализаторов, работающих при видимом свете.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (базовая часть Госзадания, проект 0729-2020-0053) с использованием оборудования ЦКП «Новые материалы и ресурсосберегающие технологии» (ННГУ им. Н.И. Лобачевского).

**Литература:**

[1] Takata T. et al. Recent progress of photocatalysts for overall water splitting // Catal. Today., 1998. Vol. 44, № 1–4. P. 17–26.

[2] Huang Y. et al. Synthesis and photochemical properties of La-doped $HCa_2Nb_3O_{10}$ // Int. J. Hydrogen Energy., 2008. Vol. 33, № 22. P. 6432–6438.

[3] Geselbracht M.J. et al. New solid acids in the triple-layer Dion-Jacobson layered perovskite family // Mater. Res. Bull., 2011. Vol. 46, № 3. P. 398–406.

# СД-III-8
# Исследование кинетики реакции восстановления кислорода на платиновых электрокатализаторах методом вращающегося дискового электрода

Меншарапов Р.М.[1], Спасов Д.Д.[1,2], Иванова Н.А.[1], Засыпкина А.А.[1], Серегина Е.А.[1]
*1 – Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Москва, Россия*
*2 – Национальный исследовательский университет "МЭИ", Москва, Россия*
*ruslan.mensharapov@gmail.com*

Новейшие исследования направлены на расширение температурного диапазона работы водородно-воздушного топливного элемента (ТЭ) с помощью различных методов для предотвращения разрушения компонентов МЭБ, связанного с замерзанием воды в мембране и толще каталитического слоя [1]. Поэтому актуальным направлением становится изучение кинетики электродных процессов ТЭ в условиях низких температур (диапазон 0 – 50 °C) в отличие от стандартных условий экспериментальных исследований значений кинетического тока, равных 20 – 25 °C. В настоящее время в литературе известны единичные работы [2,3], посвященные данной тематике, что делает исследования новыми и актуальными.

В рамках работы исследовано влияние низких температур на активность в реакции восстановления кислорода (РВК) для платиновых электрокатализаторов методом вращающегося дискового электрода (ВДЭ). В качестве эталонного образца использовали стандартный платиновый электрокатализатор $Pt^{40}/C$, также исследованы активности модифицированных оксидом олова электрокатализаторов $Pt^{20}SnO_2{}^{5}/C$ и $Pt^{20}SnO_2{}^{10}/C$.

Были получены поляризационные кривые для температур 0, 10, 20, 30 и 50 °C. Контроль температуры электрохимической ячейки осуществляли посредством водяного термостата.

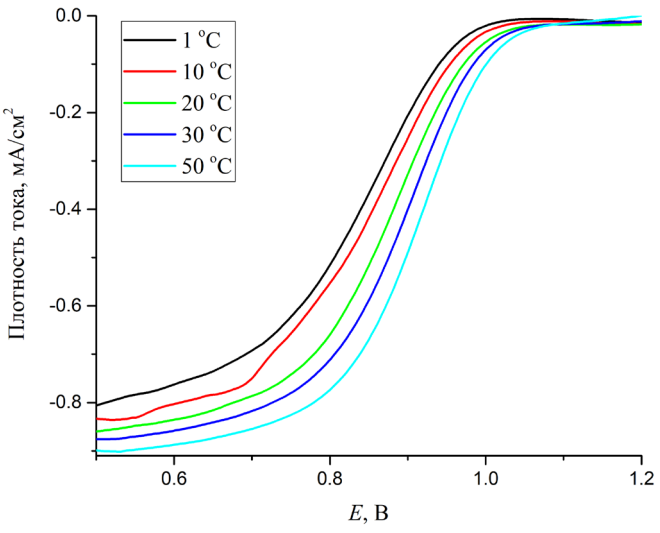



*Рис. 1. Поляризационные кривые катализатора $Pt^{40}/C$ в РВК в зависимости от температуры ячейки. Скорость вращения диска 1600 об/мин.*

Поляризационные кривые, полученные при скорости вращения диска 1600 об/мин в диапазоне температур 1 – +50°C, представлены на рис. 1. С ростом температуры происходило увеличение диффузионного тока реакции, что объясняется более медленным уменьшением концентрации растворенного кислорода в электролите по сравнению с увеличением скорости диффузии кислорода к поверхности дискового электрода.

Для определения энергии активации РВК для исследуемых образцов целесообразно сделать поправку на концентрацию растворенного в электролите кислорода в зависимости от температуры, чтобы устранить искажение результатов измерений за счет присутствия противоположно направленного процесса (рис. 2).

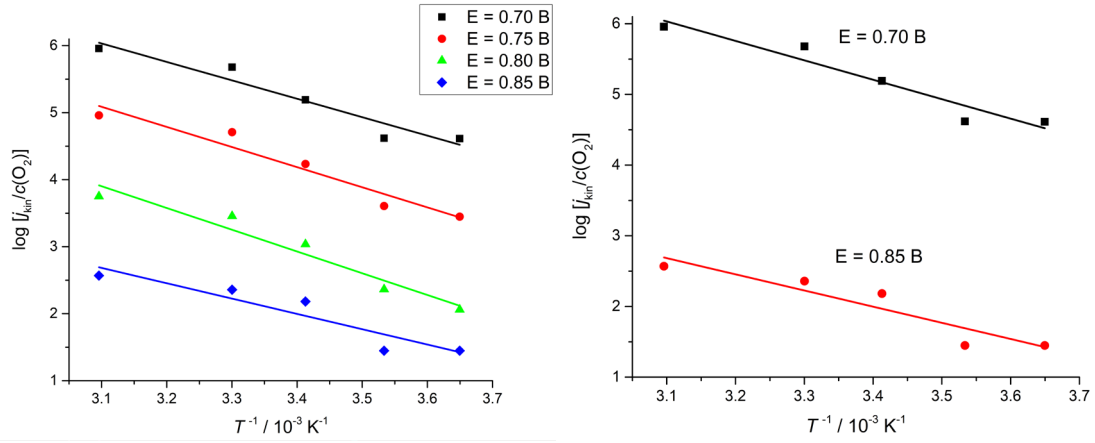



*Рис. 2. Графическая форма уравнения Аррениуса для РВК в 0.1 М $HClO_4$ на $Pt^{40}$/С-электроде при потенциалах в областях с низкой и высокой плотностью тока. Массообмен скорректирован, токи нормированы на концентрацию растворенного кислорода.*

В результате обработки экспериментальных данных значение наблюдаемой энергии активации составило 23 кДж (0 – +50 °С), что свидетельствует о высокой эффективности используемого катализатора в сравнении с литературными данными, где значение энергии активации изменяется от 26 до 69 кДж [3]. Таким образом, следует отметить низкую зависимость кинетики реакции восстановления кислорода от температуры и высокую эффективность электрокатализатора вплоть до температур 0 °С, что будет характеризовать работу ТЭ в процессе его «холодного» пуска от температуры окружающей среды до рабочих параметров.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 20-08-00927 и № 18-29-23030.

**Литература:**

[1] Knorr F., Sanchez D.G., Schirmer J. et al. // Appl. Energy. 2019. V. 238. P.1.
[2] Zhu, Z., Liu, Q., Liu, X., & Shui, J. //The Journal of Physical Chemistry C. 2020. V.124(5). P. 3069-3079.
[3] Elezović, N. R., Babić, B. M., Krstajić, N. V., Gojković, S. L., & Vračar, L. M. //Journal of the Serbian Chemical Society. 2008. V.73(6). P. 641-654.

## СД-III-9
## Фосфорилирование ацетиленов в электрохимических условиях

Тарасов М.В., Хризанфорова В.В., Грязнова Т.В., Будникова Ю.Г.
*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук, ул. Академика Арбузова, д. 8., Казань, 420088 Россия*
*t.maxim1618@gmail.com*

Фосфорорганические соединения со связью фосфор-углерод обладают широким спектром биологической активности, им присущи бактерицидные и имуносупрессорные свойства, они используются как лиганды в металлокомплексом катализе [1], как растворители для стабилизации наносистем в синтезе полупроводников [2], для экстракции благородных, редкоземельных и трансурановых элементов [3], в люминесцентых и фотохромных материалах [4]. Несмотря на чрезвычайную важность этих соединений, существующие методы классического синтеза ограничены предварительной функционализацией исходных реагентов, большим количеством вредных отходов, ограничением областей применения субстрата, экономическими условиями.

Именно поэтому нами был выбран электрохимический метод фосфорилирования ацетиленов, который позволяет проводить реакции в мягких условиях без специально добавленных реагентов при контролируемом потенциале и комнатной температуре, а также проанализировать отдельные стадии реакции. Целью работы являлась разработка эффективного метода фосфорилирования терминальных ацетиленов дифенилфосфиноксидом в электрокаталитических условиях в одну стадию, при комнатной температуре и в отсутствие специально добавленных восстановителей, либо окислителей.

В результате осуществлено фосфорилирование терминальных ацетиленов дифенилфосфиноксидом в электровосстановительных условиях (растворитель ацетонитрил) с сохранением тройной связи (схема 1).

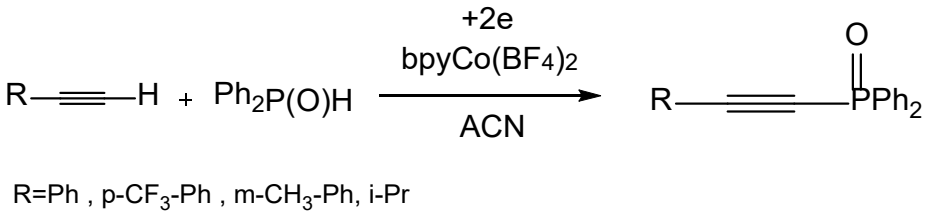



*Схема 1. Совместный электролиз дифенилфосфиноксида и ряда ацетиленов с использованием кобальтового катализатора в электровосстановительных условиях.*

Обнаружено влияние природы и выхода продуктов от растворителя и других условий синтеза. Так, в ДМФА при использовании дифенилфосфиноксида с дифенилацетиленом в отношении 2:1 продуктом является бисфосиноксид с полностью насыщенным углеродным каркасом (схема 2).

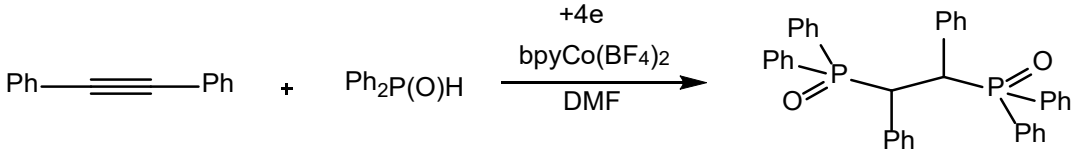



*Схема 2. Совместный электролиз дифенилацетилена дифенилфосфиноксида (1:2) в электровосстановительных условиях с использованием кобальтового катализатора.*

## СД-III-9

При электролизе дифенилфосфиноксида и фенилацетилена (1:1) в $CH_3CN$ в окислительных условиях образуется единственный продукт - бензо[*b*]фосфолоксид (схема 3).

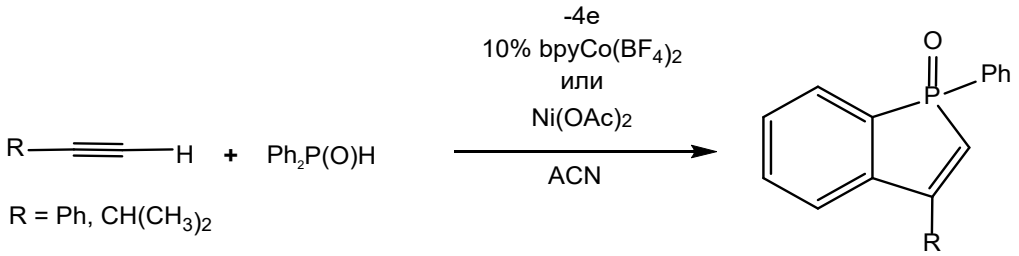



*Схема 3. Электролиз фенилацетилена с дифенилфосфиноксидом в электроокислительных условиях с использованием кобальтого и никелевого катализаторов.*

Изучены электрохимические свойства всех реагентов, дифенилфосфиноксида и терминальных ацетиленов, а также комплекса кобальта, $BpyCo(BF_4)_2$. Предложен механизм образования R-этинилдифенилфосфиноксида и бисфосфиноксида.

В результате разработан электрохимический метод фосфорилирования ацетиленов в каталитических условиях с получением разнообразных продуктов присоединения.

**Благодарности**: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 19-13-00016.

**Литература**:

[1] R. Noyori, T. Ohkuma, M. Kitamura, H. Takaya, N. Sayo, H. Kumobayashi and S. Akutagawa (1987). J. Am. Chem. Soc., 109, 5856.
[2] P. T. Snee, R. C. Somers, G. Nair, J. P. Zimmer, M. G. Bawendi and D. G. Nocera(2006). A ratiometric CdSe/ZnS nanocrystal pH sensor. J. Am. Chem. Soc., 128, 13320.
[3] R. T. Paine, E. M. Bond, S. Parveen, N. Donhart, E. N. Duesler, K. A. Smith and H. Nöth(2002). Synthesis and coordination properties of 1-(diphenylphosphine oxide)-1-(2'-pyridyl N-oxide)-3-(diphenylphosphine oxide)propane. Inorg. Chem., 41, 444.
[4] G. V. Plotnikova, S. F. Malysheva, N. K. Gusarova, A. K. Khaliullin, V. P. Udilov and K. L. Kuznetsov, Zh. Prikl(2008). Khim., 81, 314.

## СД-III-10

# Катализаторы на основе сложного оксида церия-циркония, полученные в сверхкритической среде, для процесса углекислотной конверсии метана

Федорова В.Е.[1], Симонов М.Н.[1,2], Беспалко Ю.Н.[1], Валеев К.Р.[1], Смаль Е.А.[1], Садыков В.А.[1,2]
*1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*
*2 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*
*valeria@catalysis.ru*

Загрязнение атмосферы и ограниченность невозобновляемых полезных ископаемых являются ключевыми проблемами в нынешних условиях. Таким образом, процесс углекислотной конверсии метана (УКМ) в синтез-газ является перспективным с экологической точки зрения, поскольку в данной реакции утилизируются сразу два парниковых газа[1].

В настоящее время активно изучаются Ni-содержащие катализаторы ввиду их привлекательной цены. Тем не менее, основными недостатками таких систем являются спекание Ni и высокое коксообразование. Использование носителя с высокой подвижностью кислорода существенно увеличивает активность и стабильность такого катализатора.

В работе были получены катализаторы на основе никель-содержащих оксидов церия-циркония, модифицированных Ti, Nb и Ti+Nb. Синтез катализаторов проводили в проточном реакторе в сверхкритическом изопропаноле. Введение Ni в состав катализатора осуществляли двумя способами – на стадии синтеза носителя (one-pot метод) и методом пропитки по влагоемкости [2].

Методом РФА было показано, что все образцы являются однофазными и представляют собой кубический раствор оксида церия-циркония со структурой флюорита. Удельная поверхность варьируется от 17 до 26 $м^2/г$ для нанесенных катализаторов, и от 11 до 16 $м^2/г$ для «one-pot» систем. По данным ПЭМ и РФА показано, что размер кристаллита сложного оксида составляет около 15 нм.

Полученные системы были апробированы в процессе УКМ в диапазоне температур 600-750 °C, времени контакта 7.5 и 10 мс и исходной концентрации 15 об.% $CH_4$ + 15 об.% $CO_2$+ $N_2$ баланс. В результате скрининга катализаторов были получены зависимости конверсий реагентов, выходов продуктов и соотношения $H_2$/CO от времени протекания реакции и температуры. Показано, что в группе нанесенных катализаторов наиболее активным и стабильным является образец, содержащий одновременно Ti и Nb, а в группе «one-pot» катализаторов – Ti-содержащий образец.

На примере Ti-Nb нанесенного образца было показано, что активность и стабильность практически не зависит от условий восстановления. Были проведены детальные кинетические исследования в диапазоне времен контакта от 5 до 11.5 мс и исходной концентрации 7 об.% $CH_4$ + 7 об.% $CO_2$ для определения кажущейся энергии активации и эффективной константы скорости реакции в диапазоне температур 600-750 °C. Показано, что для «one-pot» образцов энергия активации больше в 3 раза, чем для нанесенных катализаторов, и диапазон значений варьируется от 79 до 183 кДж/моль и от 54 до 77 кДж/моль соответственно.

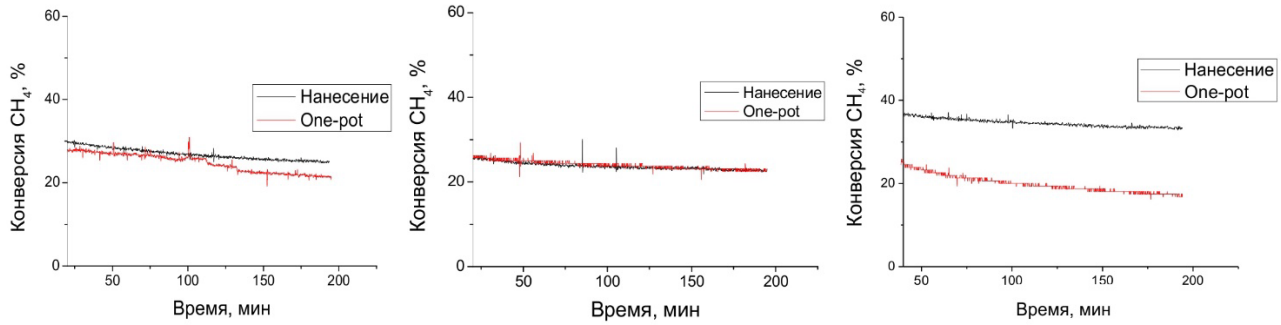



*Рис. 1. Зависимость конверсии метана от времени протекания реакции для образцов состава 5 вес.% Ni/$Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$, 5 вес.% Ni/$Ce_{0.75}Ti_{0.1}Zr_{0.15}O_2$ и 5 вес.% Ni/$Ce_{0.75}Ti_{0.05}Nb_{0.05}Zr_{0.15}O_2$ (слева направо). Условия: T=700 °C, τ=7.5 мс, реакционная смесь: 15 об.% $CH_4$+15 об.% $CO_2$+$N_2$ баланс*

Был проведен расчет удельных скоростей реакции (turnover frequency, TOF) для линейки нанесенных катализаторов, было показано, что модификация носителя приводит к росту удельной каталитической активности, причем наибольшее значение достигается для Ti+Nb содержащего образца. Стоит отметить, что метод введения Ni в состав катализатора не влияет на скорость реакции УКМ для катализаторов составов 5 вес.% Ni/$Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ и 5 вес.% Ni/$Ce_{0.75}Ti_{0.1}Zr_{0.15}O_2$ (рис.1), что свидетельствует о перспективности упрощенного метода синтеза “one-pot” катализаторов с одновременным введением всех катионов.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 18-73-10167.

**Литература:**

[1] Makri M. et al.// Adv.Catalysis. 2015. № 259. P. 115
[2] Simonov M.N. et al. // Nanomaterials. 2020. T. 10, 1281.

## СД-III-11
## Получение платиновых и палладиевых металл-оксидных катализаторов для целей электрокатализа

Хабарова Д.С., Тупикова Е.Н., Платонов И.А., Аратов В.О., Копенкина А.Д.
*Самарский национальный исследовательский университет им. акад. С.П. Королева, Самара, Россия*
*daria.s.khabarova@gmail.com*

При создании топливных элементов различного типа немаловажную роль, определяющую их эксплуатационные свойства, играют состав, структура и способ изготовления электродов-катализаторов. Существует ряд требований, предъявляемых к электрокатализаторам. Это селективность в реакциях окисления-восстановления, высокая активность и стабильность, толерантность к побочным продуктам реакций, относительно низкая цена. Традиционно в качестве катализатора-электрода в электрохимических системах используют платину на углеродном носителе, существенными недостатками, которого являются высокая стоимость и отравление даже минимальными количествами CO. Введение в катализатор оксидов цветных металлов позволяет снизить стоимость, сохранив при этом высокую каталитическую активность.

Исследования были направлены на разработку новых способов получения металл-оксидных катализаторов на углеродном носителе и изучению их электрокаталитических свойств в модельных реакциях.

В качестве углеродного носителя использовали активированный уголь (АУ) и углеродные нанотрубки (УНТ). Катализаторы содержали высокодисперсные металлические частицы платины или палладия, полученные путем автоклавного термолиза их аммиачных комплексов в щелочных растворах при температуре 190°C. Осаждение платинового металла и его восстановление протекает одновременно при внесении углеродного носителя в автоклав.

Введение оксида цветного металла (никеля или кобальта) в катализатор осуществляли разными способами:

- использовали в качестве прекурсора двойные комплексы ($[Ni(NH_3)_6][PtCl_4]$, $[Co(NH_3)_5Cl][PtCl_4]$), при разложении которых в гидротермальных условиях образуется пористая матрица оксида с включенными в нее частицами платины;

- проводили совместное восстановление $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ или $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$ и разложение аммиакатов цветных металлов;

- модифицировали углеродный носитель оксидами никеля и кобальта путем самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из нитратов реакцией с этиленгликолем в качестве восстановителя с последующим нанесением платинового металла в автоклаве.

Для определения состава и морфологии полученных катализаторов применяли методы ОЭС с индуктивно-связанной плазмой, ИК-Фурье спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионным рентгеновским микроанализом. Для изучения электрокаталитических свойств использовали метод циклической вольтамперометрии.

## СД-IV-1
## Изучение дезактивации микросферических алюмохромовых катализаторов кипящего слоя в процессе FBD-4

Гизятуллов Р.Н., Ермолаев Р.В., Курбангалеева А.З., Егорова С.Р., Ламберов А.А.
*Казанский (Приволжский) федеральный университет, Россия, Казань*
*gramil.03@mail.ru*

Неокислительное дегидрирование низших парафинов в присутствии алюмохромовых катализаторов традиционно применяют для получения соответствующих олефинов, используемых в производстве синтетических каучуков, волокон, пленок, пластических масс, высокооктановых добавок к топливам. Расширение областей применения органических полимерных материалов обуславливает непрерывный рост потребления олефиновых мономеров. Процесс «FBD-4» предназначен для получения олефинов при атмосферном давлении в кипящем слое микросферического катализатора с размером гранул 20-150 мкм. В процессе эксплуатации катализатор подвергается действию чередующихся высокотемпературных окислительно-восстановительных циклов дегидрирования (550-580 °С) и регенерации (630-650 °С), при этом испытывает большие перепады температур и локальные перегревы.

В процессе длительной эксплуатации активность и селективность алюмохромовых катализаторов постепенно снижаются вследствие необратимой дезактивации, связанной с изменениями состояния активного компонента, что в последующем требует ужесточения режимов дегидрирования. Однако это не позволяет вернуться к каталитическим показателям исходного свежего алюмохромового катализатора и с определенной периодичностью требует полной замены микросферического катализатора в промышленном реакторе. Для нивелирования влияния необратимой дезактивации и минимального сокращения выработки олефинов в промышленных условиях принято систематически частично выгружать равновесный катализатор и затем дозагружать свежую порцию. В результате в реакторах циркулирует смесь свежего и равновесного алюмохромового катализатора, что не позволяет достоверно оценить причину снижения активности и селективности.

Изучена дезактивация микросферических алюмохромовых катализаторов кипящего слоя с близким содержанием хрома, полученных пропиткой синтезированных в промышленных условиях носителей со структурой γ-$Al_2O_3$ с различными величинами удельной поверхности, в условиях длительного пребывания в лабораторном реакторе при температурах реакции, регенерации, соответствующих промышленному процессу дегидрирования изобутана в изобутилен.

Установлено стабилизирующее влияние кристаллов α-$Cr_2O_3$ на высокоактивные фазы аморфного $Cr_2O_3$ и полихроматов, а также каталитические показали микросферических АХК в процессе дегидрирования изобутана в изобутилен в кипящем слое. Установлено, что при содержании хрома 7,1 % масс. на алюмооксидном носителе с величиной поверхности 56 $м^2/г$ в ограниченном пространстве между крупными кристаллами α-$Cr_2O_3$ формируются малые частицы аморфного $Cr_2O_3$ и полихроматов. Стабилизация осуществляется посредством

образования межфазных связей $Cr_{крист}^{3+}$-O- $Cr_{ам}^{3+}$ и $Cr_{крист}^{3+}$-O-$Cr^{6+}$ в образующихся двухфазных (α-$Cr_2O_3$-ам-$Cr_2O_3$ и α-$Cr_2O_3$-полихромат) или трехфазных (полихромат-α-$Cr_2O_3$-ам-$Cr_2O_3$) частицах, препятствующих агломерации частиц аморфного $Cr_2O_3$ и полихроматов в ходе окислительно-восстановительных циклов, обеспечивая при почти неизменной селективности по изобутилену, минимальное снижение скорости его образования. В отсутствие стабилизирующего влияния α-$Cr_2O_3$ происходит укрупнение частиц аморфного $Cr_2O_3$ с миграцией части хрома в носитель и формированием хроматов с низкой степенью полимеризации, что более значительно снижает скорость образования изобутилена и селективность катализатора.

# СД-IV-2
# Разработка и автоматизация лабораторной установки окислительной регенерации закоксованных катализаторов

Губайдуллин И.М.[1], Дубинец О.В.[2], Лапшин И.Г.[2]
*1 – Институт нефтехимии и катализа ИНК УФИЦ РАН, Уфа, Россия*
*2 – Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия*
*olesya.vladimirovna9@bk.ru*

Окислительная регенерация закоксованных катализаторов является одним из главных процессов, осуществляемых в нефтехимии и нефтепереработке [1]. Дезактивированные катализаторы нужно восстанавливать путём выжигания коксовых отложений с поверхности. Роль проведения такого процесса заключается в повторном использовании катализатора в производственных процессах в химической и перерабатывающей отраслях. С целью восстановления дезактивированных катализаторов собрана и автоматизирована экспериментальная установка окислительной регенерации закоксованных катализаторов каталитического крекинга (рисунок 1).

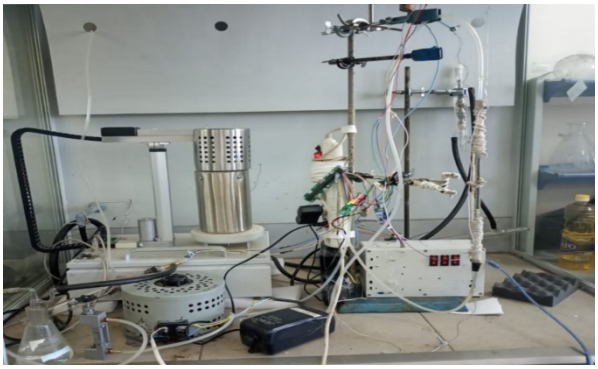


*Рисунок 1 – Экспериментальная установка выжига коксовых отложений с катализатора*

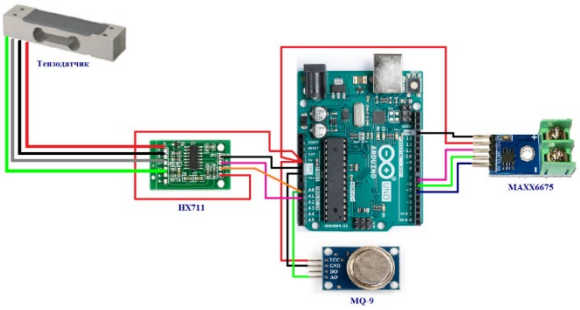
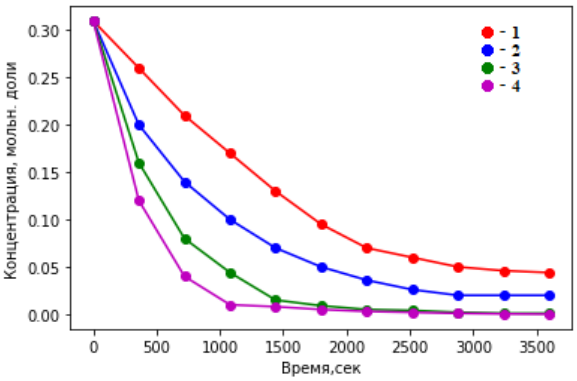



*Рисунок 2 – Схема подключения средств автоматизации*

Лабораторный аппарат по регенерации катализатора представляет собой нагревательный элемент, выполненный из нихромовой нити, намотанный на вертикально расположенную цилиндрическую трубку, которая выполняет роль реактора в рассматриваемом процессе. Реактор содержит три термопары, использующиеся для измерения температуры реакции в начале, середине и конце слоя катализатора. Для дальнейшего отслеживания динамики выжига коксовых отложений и наблюдения за остаточным содержанием кокса в разные моменты времени применяется тензодатчик, с помощью которого и осуществляется взвешивание реактора с засыпанным в него катализатором. Схема подключения средств измерения приведена на рисунке 2. Для преобразования аналоговых сигналов, полученных с датчиков, находят применения аналого-цифровые преобразователи (АЦП). Так, для оцифровывания сигнала с тензодатчика применяется АЦП HX711. Преобразователь построен по типу мостовой схемы, поэтому он имеет 4 гибких вывода, два из которых представляют собой напряжение питания, а два других – аналоговые сигналы. Для измерения температуры используется модуль MAXX6675, к которому присоединяется термопара типа К. С целью наблюдения за образующимися в ходе выжига газообразных продуктов применяется модуль MQ-9. Для управления лабораторной установкой применяется контроллер Arduino UNO, построенный на базе микропроцессора ATmega328. После получения сигналов контроллером, они передаются на сервер MasterOPC, который передаёт данные в MasterSCADA, где происходит архивирование, отображение и сохранение.

Подача кислородсодержащего газа осуществляется с помощью ручного регулирования вентиля ротаметра РМА-01.

Процесс регенерации катализатора выполнен первоначальным взвешиванием закоксованного катализатора Ц-600, взятого после процесса каталитического крекинга. После чего происходит загрузка катализатора в испытательный реактор, в который происходит подача кислородсодержащего воздуха с расходом 10 мл/мин. Процесс проведён при разных температурах, в результате чего опытным путём определена оптимальная температура выжига кокса с катализатора, равная 610 °С. При температурах выше выбранной происходит синтеринг катализатора. Результаты экспериментальных данных приведены на рисунке 3.




*1 – 430 °C; 2 – 470 °C; 3 – 570 °C; 4 – 610 °C*

*Рисунок 3 – Экспериментальные кривые выжига кокса при скорости подачи воздуха u=10 мл/мин*

$$2\theta_C + O_2 \rightarrow 2\theta_{CO} \qquad w_1 = k_1(T) \cdot \theta_3^2 \cdot x_1$$
$$\theta_{CO} + O_2 \rightarrow \theta_{CO} + CO_2 \qquad w_2 = k_2(T) \cdot \theta_2 \cdot x_1$$
$$\theta_{CO} \rightarrow \theta_C + CO \qquad w_3 = k_3(T) \cdot \theta_2$$
$$\theta_{CH_2} + O_2 \rightarrow \theta_{CO} + H_2O \qquad w_4 = k_4(T) \cdot \theta_1 \cdot x_1$$
$$\theta_{CO} + \theta_{CO} \rightarrow 2\theta_C + CO_2 \qquad w_5 = k_5(T) \cdot \theta_2^2$$
$$\theta_{CH_2} \leftrightarrow \theta_C + z_{H_2} \qquad w_6 = k_6(T) \cdot \rho_C / R_C \cdot (\theta_1^* - z_1)$$
$$\theta_{CO} \leftrightarrow \theta_C + z_O \qquad w_7 = k_7(T) \cdot \rho_C / R_C \cdot (\theta_2^* - z_2)$$

*Рисунок 4 – Схема химических превращений и уравнения скоростей реакций*

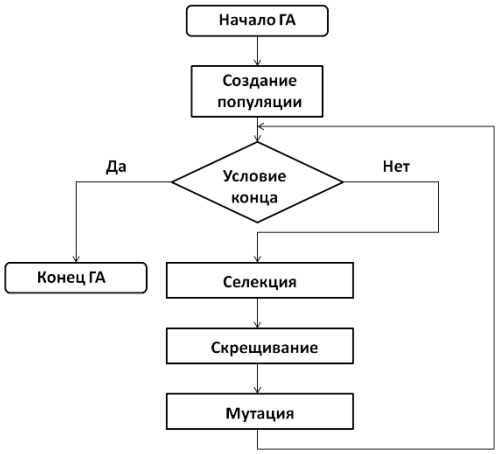



*Рисунок 5 – Общая схема генетического алгоритма*

Для дальнейшего моделирования применяется кинетическая модель, включающая в себя совокупность моделей элементарных стадий, реакций и уравнений, характеризующих зависимость скорости химического превращения от параметров реакции [2]. Так, схема химических превращений и кинетические уравнения приведены на рисунке 4.

На основании данных, полученных в результате проведения процесса, осуществлена реализация обратной задачи химической кинетики с применением генетического алгоритма, общая схема которого представлена на рисунке 5. Поиск констант скоростей реакций осуществлялся при разных температурах на языке программирования Python. Результаты отображены в таблице 1.

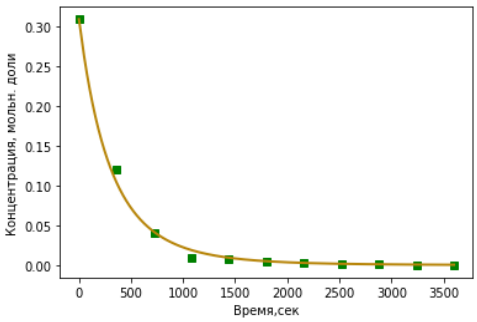
Таблица 1 – Кинетические параметры

| $k_i$ | $T_1$=430 °C | $T_2$=470 °C | $T_3$=570 °C | $T_4$=610 °C |
|---|---|---|---|---|
| $k_1$ | 0,1643 | 0,1952 | 0,2517 | 0,2844 |
| $k_2$ | 0,0001 | 0,005 | 0,007 | 0,008 |
| $k_3$ | 0,0003 | 0,0003 | 0,0006 | 0,0007 |
| $k_4$ | 2,1147 | 2,3419 | 4,1147 | 4,4291 |
| $k_5$ | 0,00009 | 0,0001 | 0,0002 | 0,0008 |
| $k_6$ | 0,8253 | 1,1968 | 1,3253 | 1,4398 |
| $k_7$ | 2,1147 | 2,3419 | 4,1147 | 4,4291 |

Определение значений энергий активации и предэкспоненциальных множителей осуществлено с применение метода наименьших квадратов. Результаты приведены в таблице 2

Таблица 2 – Значения энергии активации и предэкспоненциальных множителей

| $w_i$ | $w_1$ | $w_2$ | $w_3$ | $w_4$ | $w_5$ | $w_6$ | $w_7$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $E_i$ | 90,6 | 84,6 | 51,2 | 50,9 | 26,4 | 138,1 | 41,3 |
| $k_0$ | 10,90 | 10,18 | 6,16 | 6,13 | 3,18 | 16,62 | 4,97 |




Решение прямой задачи осуществляется с применением метода Радо. В тезисах приведено графическое отображение результатов моделирования только при оптимальной температуре (рисунок 6).

Таким образом, собрана и автоматизирована лабораторная установка окислительной регенерации. Получены данные в ходе проведения экспериментов, а также определены оптимальные режимы проведения процесса. Решена обратная и прямая задача химической кинетики с применением генетического алгоритма.

*Рисунок 6 – Экспериментальные кривые выжига кокса при температуре T = 610 °C*

**Литература:**

[1] Масагутов Р.М., Морозов Б.Ф., Кутепов Б.И. Регенерация катализаторов к нефтехимии и нефтепереработке. – М.: Химия. – 1987. 143 с.

[2] Губайдуллин, И. М. Математическое моделирование динамических режимов окислительной регенерации катализаторов в аппаратах с неподвижным слоем.: дис. канд. ф.-м. наук: 05.13.16: утв. 22.04.96. – У., 1996. – 109 с.

## СД-IV-3
# Исследование процесса низкотемпературной конверсии монооксида углерода и перспективы модернизации отечественных катализаторов

Ильин А.А., Иванова Т.В., Румянцев Р.Н., Ильин А.П.
*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
*ilyin@isuct.ru*

В настоящее время в производстве аммиака на стадии низкотемпературной конверсии монооксида углерода наблюдается преимущественное использование катализаторов зарубежного производства. Установлено, что в состав катализаторов наряду с соединениями меди и цинка входят соединения Al, Na, K, которые выполняют роль промотирующих добавок.

Паровая конверсия монооксида углерода протекает во внутридиффузионной области. Следовательно, в ходе приготовления катализаторов необходимо получить развитую пористую структуру. Исследования образцов методом электронной микроскопии, показали, что все катализаторы состоят из частиц сферической формы размером 0,1-0,2 мкм, которые формируют более плотные хлопьеобразные агрегаты размером 20 – 50 мкм. На изотермах адсорбции образцов промышленных катализаторов, мы можем наблюдать характерный гистерезис, свидетельствующий о пористой структуре, имеющей мезопоры и макропоры. Отличительной особенностью промышленных катализаторов является их высокая площадь поверхности 67,3 – 125,1 $м^2$/г. Степень превращения CO при 195°C составляет 90,0 – 90,5%, а при температуре 260°C снижается до 92,0 – 82,0%.

Современные медьсодержащие катализаторы низкотемпературной конверсии оксида углерода позволяют проводить реакцию при температурах несколько выше точки росы, то есть 192 – 196°C. При этом остаточное содержание CO не превышает 0,1 – 0,3%, а степень конверсии оксида углерода в промышленных условиях достигает 93 – 93,5% [1].

Практика эксплуатации крупнотоннажных агрегатов производства аммиака показала, что в процессе работы активность используемых катализаторов постоянно снижается. Особенно это имеет место в процессе конверсии оксида углерода, который проводится в две стадии: среднетемпературная и низкотемпературная. Катализаторы среднетемпературной конверсии CO работают достаточно стабильно. Активность же низкотемпературного катализатора с увеличением срока эксплуатации заметно уменьшается. В результате этого, остаточная концентрация монооксида углерода увеличивается от 0,2 – 0,3% до 0,5 – 0,6% и более. Существенный вклад в дезактивацию низкотемпературного катализатора вносит его отравление каталитическими ядами, главным образом соединениями серы и хлора. Таким образом, основная проблема стадии низкотемпературной конверсии CO это поиск активного, стабильного, селективного катализатора с продолжительным сроком эксплуатации. Селективность низкотемпературного катализатора определяется его способностью подавлять реакции образования побочных органических продуктов: метанола, аммиака, аминов, спиртов, формиатов. Наличие данных продуктов подтверждается хроматографическим анализом газовой фазы после низкотемпературного катализатора и технологического конденсата на выходе из сепараторов.

В качестве побочных соединений на всех низкотемпературных конденсаторах образуются аммиак (63 – 69%), амины (31,4 – 28,3%), метанол (2 – 4,2%) и формиаты (0,5 – 1,5%), представленные в таблице 2.

Синтез аммиака и метанола происходит как на стадии среднетемпературной, так и низкотемпературной конверсии CO. Наиболее действенными технологическими мероприятиями по снижению содержания метанола являются уменьшение температуры и концентрации CO на входе в реактор, а также увеличение объемной скорости и соотношения пар:газ. Образующиеся на стадии конверсии аммиак и метанол образуют амины.

Совершенствование существующих технологий получения может быть связано с разработкой новых нетрадиционных методов приготовления и поиском доступных и дешевых источников сырья. Метод механохимического синтеза позволяет использовать различные ингредиенты, сократить стадийность производства и повысить его экологичность за счет снижения количества используемой воды. Показана возможность механохимического синтеза алюмоцинкмедного катализатора, не уступающего аналогам, приготовленных традиционными способами. Предлагаемая технология заключается в механохимической обработке металлических порошков или их оксидов раствором карбоната аммония с добавлением промоторов, гидротермальной и термохимической обработке массы [2].

Исследование процесса конверсии CO на опытных образцах показало, что степень превращения CO на них составляет 89,2 – 91,2%. Следует отметить, что наряду с активностью катализаторов большое значение имеет и их селективность, которая оценивалась нами по содержанию побочных примесей в конденсате.

Анализ экспериментальных данных позволяет также заключить, что введение в состав Al-Zn-Cu систему оксидов лантана, церия и самария в количестве 1%, не влияя существенно на активность контактов, позволяет уменьшить содержание нежелательных органических примесей в конденсате с 19,9 до 3,7 мг/л.

**Благодарности:** Работа выполнена в рамках лаборатории синтеза, исследований и испытания каталитических и адсорбционных систем для процессов переработки углеводородного сырья (организованной в рамках конкурсного отбора Минобрнауки на 2020-2022 г.г., тема № FZZW-2020-0010), соответствует приоритетному направлению научных исследований ИГХТУ «Теория, практика и технология гетерогенных, гетерогеннокаталитических, плазмохимических и электрохимических процессов, гальванотехники и обработки поверхности».

**Литература:**

[1] Ильин, А.А. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева) – 2019 - Т. LXIII. - № 2. – С. 37 – 44.
[2] Ильин, А. А. Известия вузов. Химия и химическая технология.– 2012.– Т. 55. Вып. 11.– С. 39-42.

# СД-IV-4
# Исследование влияния способа обработки цеолита EU-2 на показатели работы катализатора изодепарафинизации в совмещенном процессе гидроочистки/изодепарафинизации прямогонной дизельной фракции

Косарева О.А., Герасимов Д.Н., Маслов И.А.
*ООО «РН-ЦИР», Москва, Россия*
*KosarevaOA@rn-rdc.ru*

Процесс изодепарафинизации (ИДП) используется для улучшения низкотемпературных характеристик дизельных топлив (ДТ) за счет преимущественной изомеризации н-парафинов сырья. Известно, что катализаторы ИДП, содержащие благородные металлы и цеолиты специфичной структуры, чувствительны к наличию в сырье серосодержащих (> 10 мг/кг) и азотсодержащих (> 1 мг/кг) соединений. В связи с этим сырье, как правило, предварительно гидроочищают и используют чистый водородсодержащий газ. Совмещение в одном реакторе процессов гидроочистки (ГО) и ИДП имеет определенные экономические преимущества, однако, приводит к необходимости использования катализатора ИДП, устойчивого к S и N. Устойчивость катализаторов ИДП к таким примесям зависит от кислотности носителя, размеров кристаллов и частиц цеолита и близости металлических (МЦ) и кислотных центров (КЦ) катализатора. Различные виды обработки цеолита могут увеличивать доступность КЦ и изменять кислотность, что может привести к улучшению контакта МЦ и КЦ и повысить сероустойчивость катализатора.

Целью работы было исследование влияния способа обработки цеолита EU-2 (механическая и ультразвуковая обработки, их сочетание, а также методика создания вторичной пористой структуры в состав цеолита) на показатели работы платиновых катализаторов изодепарафинизации на их основе в совмещенном процессе ГО-ИДП прямогонной дизельной фракции. Вид, условия обработки цеолита EU-2 и характеристики исходного и полученных образцов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Вид, условия обработки и характеристики образцов цеолита EU-2

| № | Условия обработки | Медианный размер агрегатов[1], длина / ширина, мкм | Порометрия цеолита / катализатора на его основе по данным азотной порометрии | | | РФА, кристал-ть от-но EU-2 исх.[2], % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | $S_{микропор}$, м$^2$/г | $S_{мезопор}$, м$^2$/г | Диаметр пор, Å | |
| 1 | EU-2 исходный | 2,7/2,0 | 138/53 | 59/191 | 39/59 | 100 |
| **Механическая обработка цеолита в шаровой мельнице (Мех. обработка)** | | | | | | |
| 2 | 100 об./мин.; 1 ч | 2,4/2,0 | -/64 | -/179 | -/55 | 119 |
| 3 | 250 об./мин.; 3 ч | 2,0/1,8 | -/39 | -/200 | -/67 | 88 |
| 4 | 400 об./мин.; 4 ч | 1,1/0,7 | -/7 | -/189 | -/81 | 66 |
| **Ультразвуковая обработка цеолита в водном растворе реагента (УЗ обработка)** | | | | | | |
| 5 | 0,5 М ТЕАОН[3]; 2 ч | 2,5/1,8 | 115/- | 97/- | 52/- | 95 |
| 6 | 0,3 М $NH_4F$+PDADMAC[4]; 2 ч | 2,4/2,0 | 98/- | 74/- | 49/- | 109 |
| **Механическая обработка (100 об/мин.; 1 ч) с последующей ультразвуковой обработкой в водном растворе реагента** | | | | | | |
| 7 | $H_2O$; 1 ч | 2,6/2,2 | -/- | -/- | -/- | 108 |
| 8 | 0,01 М $NH_4F$; 1 ч | 2,9/2,2 | -/- | -/- | -/- | 104 |
| 9 | 25% $NH_4OH$; 1 ч | 2,8/2,2 | 123/- | 62/- | 39/- | - |
| 10 | 0,5 М $NH_4F$+0,1 М CTAB[5]; 1 ч | 1,9/1,4 | 115/- | 57/- | 38/- | 103 |
| **Обработка цеолита водным раствором реагента по методике [1]** | | | | | | |
| 11 | $NH_4OH$; $NH_4OH$+CTAB; 48 ч | 2,7/2,1 | 111/- | 58/- | 39/- | 123 |

*[1] – по данным растровой электронной микроскопии, [2] – рентгенофазовый анализ, кристалличность относительно исходного (необработанного) образца цеолита EU-2, [3] – $(C_2H_5)_4N(OH)$, [4] – $(C_8H_{16}ClN)_n$, [5] – $[(C_{16}H_{33})N(CH_3)_3]Br$.*

## СД-IV-4

Цеолит EU-2 содержит вытянутые агрегаты, длина и ширина которых составляют 2,7 и 2,0 мкм, соответственно. Мех. обработка цеолита EU-2 ведет к уменьшению размеров агрегатов и увеличению среднего диаметра пор катализаторов на основе обработанных образцов. Ужесточение условий мех. обработки (250 и 400 об/мин) приводит к снижению кристалличности цеолита и уменьшению площади поверхности микропор. УЗ обработка порошка цеолита в присутствии реагента способствует снижению размеров агрегатов у образцов № 5 и 6, увеличению площади поверхности мезопор и среднего диаметра пор. Это может быть связано с процессами десиликации и деалюминирования под действием ТЕАОН и $F^-$, соответственно. Протекание процессов десиликации для образца № 5 подтверждается данными химического анализа и приводит к увеличению количества КЦ у обработанного образца на 11 % согласно данным ИК-спектроскопии. Сочетание мех. обработки и УЗ обработки не повышает эффективность деагрегации для образцов № 7-9. Использование повышенного количества $NH_4F$ для образца № 10 приводит к увеличению процессов деалюминирования цеолита по данным химического анализа. Образец № 11 был обработан по методике [1], целью которой является образование мицелл из ПАВ внутри микропор цеолита с последующим их выгоранием для создания вторичной пористой структуры. Однако, изменений его структурных характеристик не отмечено, наблюдаются увеличение кристалличности цеолита и небольшая десиликация. Полученные данные могут указывать на ограниченную эффективность данного подхода для среднепористых цеолитов с одномерной структурой пор.

Катализаторы ИДП на основе образцов № 1-4, 6, 10, 11 были синтезированы по методике [2]. Условия и результаты каталитических испытаний приведены в таблицах 2 и 3. В качестве катализатора ГО использован коммерческий Ni-Mo катализатор.

Таблица 2. Условия процесса

| Параметр | Значение | |
|---|---|---|
| | ГО | ИДП |
| Температура, °С | 368 | 330-400 |
| Объемная скорость подачи сырья, $ч^{-1}$ | 0,75 | 2,7 |
| Давление, МПа | 8,0 | |
| Соотношение $H_2$/сырье, нл/л | 450 | |
| **Характеристики сырья** | | |
| ПТФ[1], °С | -5 | |
| Содержание S, % масс. | 0,45 | |
| Содержание N, % масс. | 0,016 | |

Таблица 3. Результаты испытаний катализаторов

| Катализатор на основе образца | ПТФ ДТ, °С | $Т_{идп.}$[2], °С | В[3], % масс. |
|---|---|---|---|
| EU-2 № 1 | -26 | 340 | **97,2** |
| EU-2 № 1[4] | -27 | 350 | **97,3** |
| EU-2 № 2[4] | -24 | 350 | **97,8** |
| EU-2 № 3[5] | -23 | 360 | 96,9 |
| EU-2 № 4[5] | -28 | 380 | 96,8 |
| EU-2 № 6 | -27 | 350 | 96,3 |
| EU-2 № 10 | -26 | 350 | **97,6** |
| EU-2 № 11 | -25 | 350 | **97,6** |

*[1] – предельная температура фильтруемости, [2] – температура процесса ИДП, [3] – выход стабильного продукта совмещенного процесса, [4] – носитель обработан 1 М $NH_4NO_3$ (↓ содержания Na, мягкое деалюминирование), [5] – носитель обработан 1 М $NH_4OH$ и 1 М $NH_4NO_3$.*

Таким образом, деалюминирование (образец № 10) и десиликация (образец № 11) цеолита, а также обработка носителя катализатора 1 М $NH_4NO_3$ (образцы № 1 и 2) способствуют повышению выхода зимнего ДТ. Можно предположить, что данные виды обработок приводят к расширению каналов цеолита за счет удаления Al или Si из его структуры, что способствует образованию более разветвленных изомеров и повышению выхода депарафинированного продукта.

**Литература:**

[1] Garcıa-Martınez, J., Johnson, M., Valla, J., Lib, K., Ying, J.Y. *Catal. Sci. Technol.,* **2012**, *2*, 987–994.
[2] Патент RU 2 734 969 C1.

## СД-IV-5
## Генератор искрового разряда как настраиваемый источник катализатора для аэрозольного синтеза однослойных углеродных нанотрубок с заданными характеристиками

Красников Д.В.[1], Яковлев В.Я.[1], Забелич Б.Ю.[1], Хабушев Э.М.[1,2], Алексеева А.А.[1], Илатовский Д.А.[1], Кондрашов В.А.[1], Рамирез Х.А.Б.[1], Насибулин А.Г.[1,2]
*1 – Сколковский институт науки и технологии, Москва, Россия*
*2 – Aalto University, Эспоо, Финляндия*
*d.krasnikov@skoltech.ru*

Однослойные углеродные нанотрубки являются классом материалов с широким диапазоном характеристик, зависящих в первую очередь от структуры индивидуальных нанотрубок, морфологии их вторичных образований, доли примесей и т.д. Привлекательные свойства идеализированных нанотрубок позволяют рассматривать их в качестве перспективного компонента изделий следующего поколения для различных областей человеческой жизнедеятельности: оптоэлектроника, энергетика, конструкционные материалы и т.п. При этом для каждого конкретного приложения необходимы нанотрубки с заданным для данного случая набором свойств.

Значительный интерес научного сообщества к углеродным нанотрубкам привел к созданию различных подходов по их синтезу: лазерная абляция, электродуговое испарение, различные модификации метода химического осаждения из газовой фазы (CVD). Так, аэрозольный синтез, являющийся вариацией химического осаждения из газовой фазы на поверхности катализатора в реакторе с движущимся слоем, выгодно отличается возможностью непрерывного получения индивидуальных углеродных нанотрубок, что открывает перспективы создания изделий с заранее заданной морфологией вторичных образований нанотрубок, а также получению тонких, прозрачных и гибких пленок.

В настоящей работе [1-2] развит новый тип реакторов для создания однослойных углеродных нанотрубок – установки аэрозольного CVD синтеза с генератор наночастиц методом искрового разряда (рис. 1). Систематическое исследование влияния реакционной среды, состава катализатора и организации процесса на протекание роста показало высокий уровень масштабируемости. При этом сравнение развитого метода с классическим аэрозольным CVD с использованием ферроцена в качестве источника катализатора позволило выявить ключевые особенности механизма роста однослойных углеродных нанотрубок. С помощью комплексного набора физико-химических методов исследования (ПЭМ, РЭМ, АФМ, спектроскопия комбинационного рассеяния, оптическая спектроскопия, исследование мобильности аэрозольных частиц, измерение электропроводности тонких пленок) показана возможность получения материала с неравновесным структурным распределением индивидуальных нанотрубок, контролируемой ориентацией, а также узким и заранее заданным распределением по длине. Сравнительный анализ с аналогичными установками, использующими ферроцен в качестве предшественника катализатора, выявили влияние углеводородных остатков на ускорение процесса роста. При этом, использование методов управления аэрозольными частицами открывается возможность по организации

последовательностей аэрозольных реакторов для тонкой настройки свойств однослойных углеродных нанотрубок, в частности обогащения материалом полупроводниковыми свойствами.

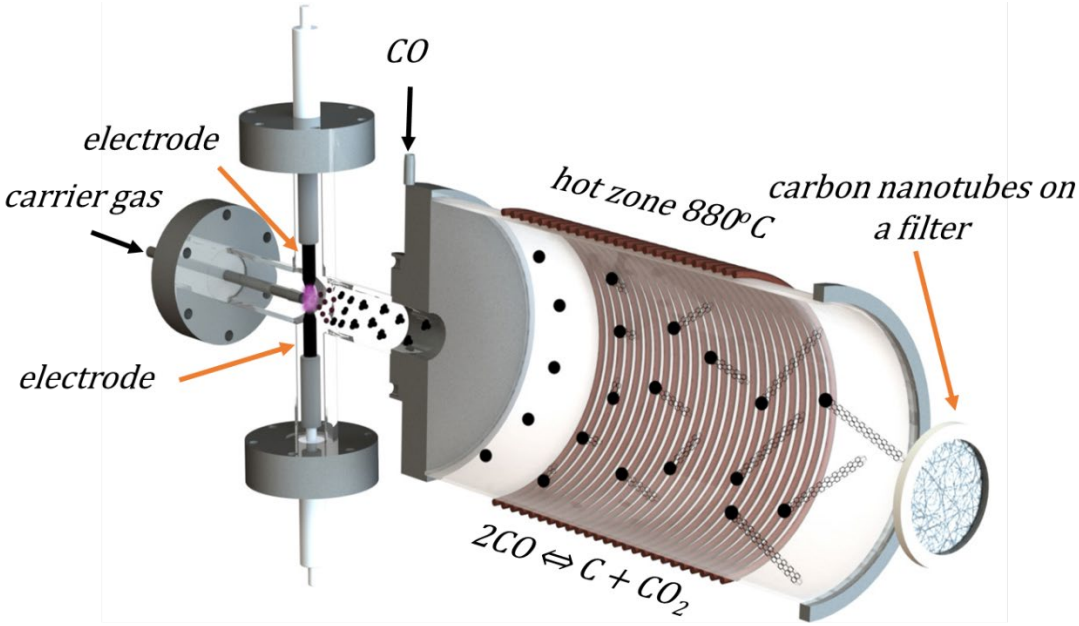



*Рис. 1. Схематичное изображение реактора аэрозольного CVD с генератором наночастиц методом искрового разряда [1].*

**Благодарности:** исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках проекта № 17-19-01787.

**Литература:**

[1] Krasnikov, D. V. , Zabelich, B. Yu., Iakovlev, V. Ya., Tsapenko, A. P., Romanov, S. A., Alekseeva, A. A., Grebenko, A. K., Nasibulin A. G. **//** *Chemical Engineering Journal.* 2019. **372**, 462-470.

[2] Iakovlev, V. Ya., Krasnikov, D. V., Khabushev, E. M., Alekseeva, A. A., Grebenko, A. K., Tsapenko, A. P., Zabelich, B.Yu., Kolodiazhnaia, J. V., Nasibulin, A. G. **//** *Chemical Engineering Journal.* 2020. **383**, 123073

# СД-IV-6
# Разработка технологии получения отечественного алюмооксидного адсорбента для очистки и осушки различных технологических газов и жидкостей

Насуллаев Х.А.[1], Юнусов М.П.[1], Джалалова Ш.Б.[1], Мустафаев Б.Ж.[2]
*1 – Узбекский научно-исследовательский химико фармацевтический институт (УзКФИТИ), Ташкент, Узбекистан*
*2 – ООО «Бухарский НПЗ», Бухара, Узбекистан*
*kh.a.nasullaev@gmail.com*

В мире проводятся научно-исследовательские работы по разработке технологии получения современных нанопористых алюмооксидных адсорбентов для различных процессов кондиционирования различных газов. Это касается, в первую очередь, удаления влаги, сернистых и галоидсодержащих соединений и других нежелательных примесей из состава природного и технологических газов. Известны публикации по повышению кратности адсорбционно-десорбционных циклов, осуществлению процессов регенерации использованных адсорбентов при пониженных температурах и давлениях. Много внимания при разработке адсорбентов уделяется подбору соотношения компонентов с целью повышения объема пор, эффективных в конкретном процессе.

Данная работа, посвящена актуальной в Узбекистане проблеме – созданию импортозамещающей продукции, необходимой для нормального функционирования ряда промышленных установок. Это касается процессов нефте-газопереработки, где используются катализаторы чувствительные к кислым примесям в перерабатываемом сырье или даже небольших количеств воды. Например, много тоннажный процесс получения сжиженного газа требует достаточно глубокой предварительной осушки. Следует отметить, что транспортировка влажных газовых потоков внутри предприятия, из одного аппарата в другой, сильно осложняется коррозионными явлениями в случае сочетания с паров воды с другими полярными примесями. Для предотвращения ущерба от коррозии на установке каталитического риформинга в настоящее время применяют импортный адсорбент, взамен которого разработана технология получения отечественного аналога, причем на 80-90 %, состоящего их отходов местного производства. При этом динамическая сорбционная емкость разработанного адсорбента Уз-АД-1, определенная до «проскока» HCl, всего на 10-11 % уступает импортному Axtrap-860, при тех же условиях эксперимента.

В работе получены следующие результаты: определены физико-химические свойства алюмосодержащих отходов предприятий Узбекистана; разработан метод модифицирования алюмооксидного адсорбента; выявлена его устойчивость к термодеструкции; исследовано изменение объема пор в процессе адсорбции, динамической и статической емкости, а также физико-химических свойств полученных алюмооксидных адсорбентов; разработан адсорбент для кондиционирования технологических газов из местных сырьевых ресурсов.

## СД-IV-7

# Промышленное производство линейного полиэтилена низкой плотности (ЛПНП) в ПАО «Казаньоргсинтез» с применением различных катализаторов

Пыренкова М.А., Марянина Е.В., Бобров Б.Н, Сафаров Р.А.
*Казанское публичное акционерное общество «Казаньоргсинтез», Казань, Россия*
*pyrenkova@kos.ru*

Реконструкция завода по производству и переработке полиэтилена низкого давления в ПАО «Казаньоргсинтез» позволило в значительной степени расширить ассортимент выпускаемой заводом продукции, в частности за счет освоения промышленного выпуска линейного полиэтилена низкой плотности (ЛНПН).

Получение востребованного на рынке материала, реализованное в КОС по технологии компании «Univation Technologies», происходит в условиях газофазной сополимеризации этилена с сомономером (высшим α-олефином) с применением лицензионного катализатора Циглера-Натта и металлоценового катализатора производства «Univation Technologies».

В работе представлен сравнительный анализ условий получения линейного полиэтилена низкой плотности в ПАО «Казаньоргсинтнез» с применением различных катализаторов, зависимость физико-механических, молекулярно-массовых, эксплуатационных и др. характеристик полиэтилена от природы применяемого катализатора.

По результатам сравнительных испытаний полимерных композиций, металлоценовые марки ЛПНП (F2010M и F2030M) показали выше теплостойкость по Вика́ и модуль упругости при растяжении, пленка из данных марок ЛПНП имела выше прочностные свойства при растяжении, при разрыве по Эльмендорфу и при ударе свободнопадающем грузом. В то же время циглеровские марки ЛПНП (F2210, F2230) были более технологичны при переработке в пленку, а готовые изделия отличались лучшими показателями по мутности и блеску.

По результатам исследований молекулярно-массовых характеристик ЛПНП, у металлоценовых полимеров отмечены на 30 % выше среднечисленная молекулярная масса ($M_n$) и ниже полидисперсность (U) в сравнении с близкими по свойствам циглеровскми марками ЛПНП, что и обуславливает различия эксплуатационных свойств исследуемых полимеров.

# СД-IV-8
# Разработка сульфидных катализаторов для окислительной каталитической очистки дизельной фракции

Сальников А.В.[1], Яшник С.А.[1], Исмагилов З.Р.[1,2]
*1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*
*2 – Институт углехимии и химического материаловедения ФИЦ УУХ СО РАН, Кемерово, Россия*
*salnikov@catalysis.ru*

Основным промышленным способом очистки дизельных фракций от сернистых соединений является процесс гидрообессеривания с использованием сульфидных катализаторов на основе Mo(W)-Ni(Co). Для глубокой очистки углеводородного топлива необходимо удаление устойчивых соединений, таких как дибензотиофен и его алкилзамещенные производные, что добиться с помощью гидрообессеривания зачастую трудоемко. Поэтому, большое внимание уделяется поиску способов доочистки дизельной фракции предварительно гидрообессереной до 350-500 ppm [1, 2]. Одним из таких способов является процесс окислительного каталитического обессеривания углеводородного сырья кислородом воздуха. Литературные и патентные данные этого метода представлены единичными работами. Преимуществами метода являются одностадийность процесса, использование дешевого окислителя и возможность удаления ДБТ и его алкилзамещенных производных при мягких условиях (атмосферное давление, низкие температуры). Для промышленного применения данного метода необходимо решение многих задач, в первую очередь поиск эффективных катализаторов и оптимальных параметров процесса обессеривания, обеспечивающих высокое селективное окисление сернистых соединений и низкое окисление углеводородной части топлива [3].

Ранее в работах [3-6] нами были показаны перспективные медь-цинк-алюмооксидные катализаторы (CuZnAlO) для окислительной каталитической очистки. Однако извлечение ДБТ из углеводородного топлива составляла порядка 50-70% при температурах 300-375°C. В процессе окислительной очистки на CuZnAlO катализаторах наблюдалось образование сульфидов/полисульфидов и сульфатов металлов. Также наблюдалось накопление углеводородных отложений, что существенно снижало времени работы и активность CuZnAlO катализаторов. Можно предположить, что предварительное сульфидирование медь-цинк-алюмооксидные катализаторов окажет существенное влияние на их активность и время работы в процессе окислительной каталитической очистки.

В работе будут обсуждаться исследования физико-химических, окислительно-восстановительных и каталитических свойств медь-цинк-алюмооксидных катализаторов, с различным содержанием меди, сульфидированных в потоке сероводорода, как перспективных катализаторов для процесса окислительной каталитической очистки.

**Благодарности:** Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-73-332).

**Литература:**

[1] A. Stanislaus, A. Marafi, Mohan S. Rana // Catalysis Today (2010).
[2] Gao, L.; Tang, Y.; Xue, Q.; Liu, Y.; Lu, Y // Energy & Fuels. (2009).
[3] Z. Ismagilov, S. Yashnik, M. Kerzhentsev, V. Parmon, A.Bourane, F.M. Al-Shahrani, A.A. Hajji, and O.R. Koseoglu. // Catalysis Reviews: Science and Engineering (2011).
[4] Yashnik, S.A.; Salnikov, A.V.; Kerzhentsev, M.A.; Saraev, A.A.; Kaichev, V.V.; Ismagilov, Z.R.; Khitsova, L.M.; Yamin, J.; Koseoglu, O.R. // Kinetics and Catalysis. (2017).
[5] Yashnik, S.; Salnikov, A.; Kerzhentsev, M.; Ismagilov, Z.; Koseoglu, O. // Chem. for Sus. Dev. (2015).
[6] Yashnik, S.; Salnikov, A.; Kerzhentsev, M.; Ismagilov, Z.; Bourane, A.; Koseoglu, O. // Kin.&Cat. (2017).

# СД-IV-9
# Опыт промышленного освоения отечественной технологии производства бутена-1

Бобров Б.Н.[1], Сафин Д.Х.[1], Зарипов Р.Т.[1], Гайнуллин В.И.[2], Хасаншин Р.А.[1]
*1 – ПАО «Казаньоргсинтез», Казань, Россия*
*2 – Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия*
*develop@kos.ru*

Бутен-1 является одним из основных сомономеров, используемых для регулирования и контроля плотности полиэтилена низкого давления и линейного полиэтилена низкой плотности. Все крупные производители полиэтиленов создают собственные производства бутена-1 или гексена-1. Будучи одним из наиболее крупных в РФ производителей полиэтиленов, ПАО «Казаньоргсинтез» также является производителем бутена-1, который используется как для собственного потребления, так и реализуется сторонним потребителям.

Разработчиком технологии производства бутена-1, реализованной на Казаньоргсинтезе, является ИПХФ РАН (г. Черноголовка). Процесс получения основан димеризации этилена с использованием каталитической системы на основе органических соединений титана и алюминия.

В процессе освоения производства бутена-1 и на этапе эксплуатации установки разработана усовершенствованная технология, направленная на оптимизацию состава катализатора и повышение чистоты выделяемого бутена-1.

Применение новых органических модификаторов каталитического комплекса позволило увеличить конверсию этилена до 85% и повысить селективность процесса димеризации до 90% по бутену-1, снизить образование побочных продуктов и полимерообразование. Норма расхода этилена при использовании новой каталитической системы снизилась до 1,27 т на тонну бутена-1. Качество и чистота получаемого бутена-1 полностью соответствует требованиям лицензиара процесса производства ПНД.

Внедренная усовершенствованная технология получения бутена-1 с применением новой каталитической системы была защищена рядом патентов РФ и рационализаторских предложений [1, 2].

**Литература:**

[1] Патент №2429216. Способ получения бутена-1
[2] Патент №2304147. Каталитическая система для димеризации этилена и способ димеризации этилена в 1-бутен

# СД-IV-10
# Кремнийоксиуглеродные адсорбенты для очистки экстракционной фосфорной кислоты

Смирнова Д.Н.[1], Гришин И.С.[2], Смирнов Н.Н.[2]
*1 – Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук (ИХР РАН), Иваново, Россия,*
*2 – ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», Иваново, Россия*
*dasha.nicolaevna@mail.ru*

В зависимости от качества минерального фосфатного сырья экстракционная фосфорная кислота (ЭФК) оказывается загрязненной примесями (примеси составляют 7-10 %). К основным примесям относят фторид-, сульфат-ионы, катионы железа, алюминия, кальция, магния, натрия, калия, а также редкоземельные элементы (РЗЭ), которые, благодаря своим свойствам, являются основным материалом для развития высокотехнологичных отраслей [1-3]. Несмотря на большие запасы РЗЭ в России, наиболее перспективным является попутное извлечение их при комплексной переработке апатита. С ростом потребления и ассортимента фосфорной кислоты, а также значительным сокращением производства термической фосфорной кислоты в настоящее время проблема комплексной очистки ЭФК и извлечения редкоземельных элементов является важной задачей.

В работе изучены различные типы углеродных адсорбентов: активированный уголь, графит, сажа. Рассмотрены способы активации углеродного материала. Наиболее активными адсорбентами являются системы на основе уголь – оксид кремния. Изучены системы с различным соотношением уголь : оксид кремния, полученные механохимическим методом в зависимости от времени активации.

Путем механохимического модифицирования активированного угля марки БАУ оксидом кремния с различной химической активностью был получен кремнийоксиуглеродный адсорбент для очистки экстракционной фосфорной кислоты и извлечения из нее редкоземельных элементов, содержащий в своем составе карбид и оксикарбид кремния [4].

Потенциометрическими исследованиями установлено, что в ЭФК фторид-ионы образуют устойчивые растворимые комплексные соединения с катионами двух-, трех- и четырех валентных металлов. Поэтому первый этап очистки кислоты связан с разрушением комплексных соединений фтора с катионами.

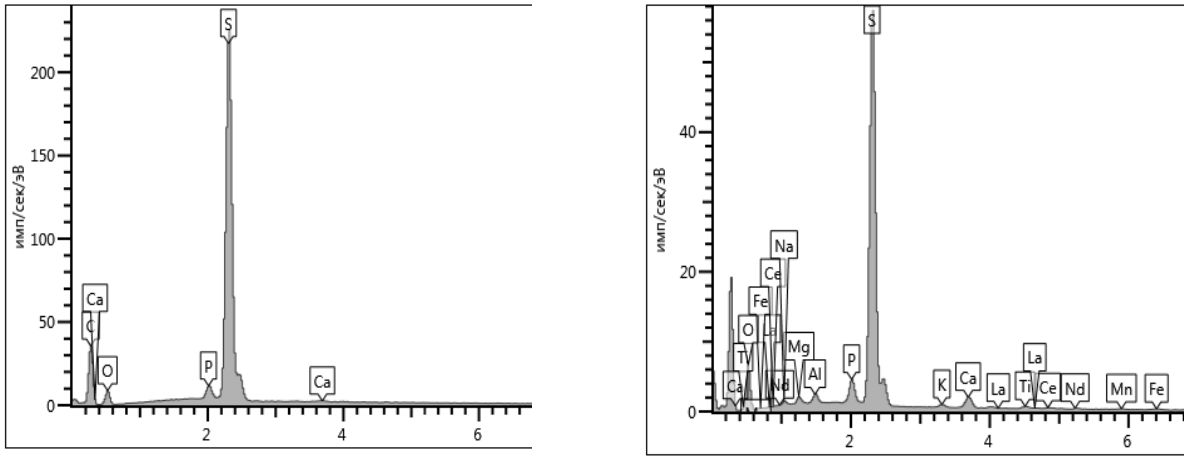
Дефторирование кислоты проводят при температуре 80-120 $^{o}$C в аппаратах с развитой поверхностью границы раздела фаз. Данный процесс сопровождается удалением в газовую фазу соединений фтора и образованием осадка труднорастворимых соединений алюминия, железа, кальция и РЗЭ. Установлено, что применение кремнийоксиуглеродного адсорбента существенно повышает скорость разрушения фторсодержащих комплексов и увеличивает сорбционную емкость адсорбентов по отношению к примесям, содержащимся в ЭФК.

Основная часть фтора в кислоте – комплексные соединения с Al, Fe, Si, РЗЭ. В процессе удаления фтора лимитирующая стадия связана с разложением фторсодержащих комплексных соединений. Кремнийоксиуглеродные адсорбенты, адсорбируя на своей поверхности продукты разложения в виде фосфатов Al, Fe, РЗЭ, выполняют роль катализатора в процессе удаления фтористых соединений, ускоряют процесс разрушения комплексов, сдвигая равновесие в сторону

образования летучих фтористых соединений, которые удаляются в газовую фазу в виде HF и $SiF_4$ [5, 6]. Наличие кремний содержащих соединений снижает температуру дефторирования за счет увеличения доли $SiF_4$ в газообразных продуктах, что позволяет повысить производительность и сократить энергетические затраты на дефторирование.

Второй этап очистки проводят при 25 $^oC$ с целью более полного извлечения соединений алюминия, железа, кальция, титана и РЗЭ на кремнийоксиуглеродном адсорбенте с низким содержанием кремния ($SiO_2$:C = 1:20)

С целью получения кислоты пищевых и кормовых кондиций предлагается проводить очистку на механохимически активированном окисленном угле и также использовать органические синтетические смолы для извлечения РЗЭ [7]. Эффективность извлечения РЗЭ ионообменными смолами повышается вследствие удаления фтористых соединений из кислоты. Для подтверждения сорбционных способностей катионита был проверен химический состав приповерхностных слоев с помощью электронного микроскопа Tescan Vega SB-EasyProbe.




а) б)

*Рис. 1. Исходный элементный состав смолы Purolite C-150 (а); элементный состав смолы Purolite C-150 после очистки дефторированной фосфорной кислоты.*

Ионообменная очистка позволяет не только повысить качество кислоты, но и получить концентрат редкоземельных элементов при регенерации смолы.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (проект № FZZW-2020-0010) с использованием оборудования ЦКП ИГХТУ.

**Литература:**

[1] Беглов Б.М., Жекеев М.К. // Химическая промышленность. 2002. №5. С. 1-3.
[2] The fertilizer encyclopedia / Vasant Gowariker, chief editor & author; editors & authors: V.N. Krishnamurthy... [et al.]. – New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2009. 861 p
[3] Кочетков С.П. Концентрирование и очистка экстракционной фосфорной кислоты: монография / С.П. Кочетков, Н.Н. Смирнов, А.П. Ильин. - Иваново: ГОУ ВПО ИГХТУ. 2007. 304 с.
[4] Смирнова Д.Н., Ильин А.П., Смирнов Н.Н. // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2014. Т.57. В. 2. С. 81-86.
[5] Пухов И.Г., Смирнов Н.Н., Гордина Н.Е. // Химическая технология. 2010. №8. С. 462-466.
[6] Смирнова Д.Н., Смирнов Н.Н. Ильин А.П. и [др.] // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2014. Т. 57. В. 12. С. 3-10.
[7] Артамонов А.В., Смирнова Д.Н., Смирнов Н.Н., Ильин А.П. // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2017. Т. 60. В. 10. С. 87-93.

# СД-IV-11
# Внедрение нового катализатора на производстве изопропилбензола на ПАО «Казаньоргсинтез»

Смолко В.А., Сафин Д.Х., Хайруллин М.Г., Штатнов Д.В., Зарипов Р.Т.
*ПАО «Казаньоргсинтез», Казань, Россия*
*develop@kos.ru*

Действующее на ПАО «Казаньоргсинтез» производство изопропилбензола (ИПБ) запущено 1964 году [1]. К настоящему времени производительность установки достигла уровня 110 тыс. тонн в год. Большая часть фенола и ацетона, получаемых из ИПБ, перерабатывается в бисфенол А, который в основном перерабатывается в поликарбонаты.

В основе промышленного способа производства ИПБ лежит отечественная технология, основанная на взаимодействии бензола и пропилена в присутствии катализаторного комплекса на основе хлорида алюминия. ИПБ используется для получения гидропероксида кумола - основного сырья для получения фенола и ацетона.

Действующее на ПАО «Казаньоргсинтез» производство ИПБ использует алюмохлоридный гомогенный катализаторный комплекс. Технология на основе такого катализатора характеризуется выработкой значительного количества побочной продукции, наличием коррозионной среды и образованием большого количества сточных вод на стадии отмывки реакционной массы от катализатора.

Передовыми являются технологии, основанные на использовании на стадии алкилирования бензола гетерогенных стационарных катализаторов. Мировым лидером и основным лицензиаром этой технологии является компания «Badger». По данной технологии процесс получения ИПБ осуществляется в жидкой фазе на высокоселективном цеолитном катализаторе компании ExxonMobil в неподвижном слое [2].

В настоящее время ПАО «Казаньоргсинтез» осуществляет практическую реализацию данной технологии на площадке производства ИПБ. Цеолитный катализатор позволит обеспечить конверсию пропилена на уровне более 99,0%, повысить селективность протекающих реакций, а также устранить или уменьшить указанные выше негативные факторы, характерные для технологии на основе алюмохлоридного катализатора.

В существующей технологической цепочке проводится замена ряда аппаратов и узлов: реактора алкилирования, трансалкилирования продуктов, системы ректификации.

По итогам реализации проекта ожидается практическое решение следующих задач:

- уменьшение образования побочных продуктов, влияющих на чистоту товарного ИПБ;
- снижение негативного воздействия на окружающую среду за счет снижения объемов образования сточных вод на 99%, а также отсутствием в их составе хлорида алюминия.
- получение дополнительного экономического эффекта за счет уменьшения расхода сырья, энергоресурсов, катализаторов и вспомогательных реагентов, а также уменьшения затрат на проведение капитальных ремонтов в связи с отсутствием коррозионно-активной реакционной среды, характерной для применяемого алюмохлоридного катализатора.

**Литература:**

[1] https://www.kazanorgsintez.ru/proizvodstvo/zavod-po-proizvodstvu-bisfenola.php – Интернет – ресурс (дата обращения: 24.02.2021г.)
[2] http://www.badgerlicensing.com/TechServices_PC_Cumene.html – Интернет – ресурс (дата обращения: 24.02.2021г.)

# СД-IV-12
# Интеллектуальная система контроля катализатора

Иванчина Э.Д.[1], Чузлов В.А.[1], Кокшаров А.Г.[2]
*1 – Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия*
*2 – ООО «КИНЕФ», Кириши, Россия*
*chuva@tpu.ru*

Математическое моделирование как наука опирается на оптимальное соотношение экспериментальных данных и вычислительных. Такой подход состоит в последовательности циклов, где каждый очередной цикл приближает к решению поставленной задачи. Цикл начинается с предварительного построения модели на основе всей известной о процессе. Затем разрабатываются алгоритмы и программы, проводится численный анализ протекания процесса на математической модели. На основе полученных результатов планируется следующий эксперимент. Каждое последующее измерение выполняется после выполнения и анализа предыдущего измерения в реальном времени. Такой подход усиливает вклад интеллектуальной деятельности в конечный результат и снижает число опытов при повышении качества.

Прямые измерения отражают только отдельные факты, а полная картина содержится в математической, построенной на стыке наук: физической химии, химической технологии, математической физики и информатики. Многие явления не доступны для изучения и моделирование расширяет возможности для исследований, позволяя, например, описать реакционную способность превращения углеводородов на различных промышленных катализаторах (задача тестирования катализаторов), решить обратную кинетическую задачу и определить численные значения констант скоростей реакций, прогнозировать длительность межрегенерационного цикла и общего срока службы катализатора, решить задачу снижения коксообразования на поверхности катализатора оптимальной подачей промоторов в реакционную зону, совершенствовать конструкцию реакторов и других аппаратов ХТС. При этом кинетические закономерности являются основой количественной характеристики избирательности и активности катализатора. Кинетическая модель строится на основе результатов термодинамического анализа, который выявляет механизм и особенности протекания химических реакций. К ним относятся: обратимость и равновесность стадий, характер заполнения поверхности реагирующими веществами, нестационарность режимов и причины дезактивации катализатора. Взаимодействие ВУЗов с промышленными предприятиями способствует как внедрению наукоемких технологий, так и повышению интеллектуального потенциала инженерно-технического персонала. Вместе с тем, высокий научно-технический уровень поддерживается международными форумами и конференциями, обеспечивающими реальную возможность анализа, обсуждения проблем эксплуатации промышленных установок. Закономерный итог коллективной работы – внедрение интеллектуальных модулей контроля катализатора в производство, разработанных с технологами и операторами заводских установок. Это позволяет операторам

установок принимать технические решения с учетом рекомендаций, оперативно выдаваемых этим модулем. В практике проектирования реакторов для каталитических процессов и других эндотермических процессов возникли ошибки из-за отсутствия математических моделей и, как следствие, системности знаний. Так все отечественные и зарубежные реакторы радиального типа для процесса каталитического риформинга бензинов были спроектированы с направлением газосырьевого потока от периферии к центру. И только с использованием метода математического моделирования представилось возможным выполнить системный анализ эффективности изменения направления движения на противоположное. Методология математического моделирования многокомпонентных каталитических процессов, какими являются все процессы производства нефтегазохимии, разработана в Томском политехническом университете при активной поддержке НПЗ России. Более 30 лет проводятся планомерные работы по развитию каталитических процессов различного назначения. С применением этой методологии изучены эксплуатационные режимы катализаторов риформинга, изомеризации, дегидрирования и алкилирования, каталитического крекинга, гидрокрекинга и гидроочистки, предложены и внедрены способы и приемы их модифицирования, увеличивающие, в конечном итоге, ресурс катализатора за счет оптимизации режимов их эксплуатации. Проводимые исследования с использованием метода математического моделирования и интеллектуальных моделирующих систем позволяют развивать научные основы приготовления товарных смесевых топлив на основе учета физико-химических закономерностей превращения компонентов смеси.

# ЗАОЧНЫЕ ДОКЛАДЫ

## Секция I. Фундаментальные основы катализа
## УД-I-1 ÷ УД-I-31

## Секция II. Перспективные катализаторы и каталитические процессы
## УД- II-1 ÷ УД-II-61

## Секция III. Катализаторы и каталитические процессы для энергетики будущего
## УД-III-1 ÷ УД-III-14

## Секция IV. Промышленные катализаторы и каталитические процессы
## УД-IV-1 ÷ УД-IV-12

## ЗД-I-1
## Кинетика гидроизомеризации н-гексана на Pt/HZSM5 и Pt-Ni/HZSM5

Агафонов Ю.А.[1], Гайдай Н.А.[1], Лок Л.К.[2], Куонг Х.Т.[3], Тхоа Д.Т.К.[3], Нгуен Три[3]
*1 – Институт органической химии им.Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия*
*2 – Технологический вьетнамский национальный университет, Хошимин, Вьетнам*
*3 – Институт химической технологии ВАНТ, Хошимин, Вьетнам*
*plassey@mail.ru*

Изучение изомеризации линейных парафинов в разветвленные изомеры является весьма актуальным, поскольку изопарафины имеют более высокие октановые числа, чем их линейные аналоги [1] и могут заменить вредные ароматические и олефиновые углеводороды в бензине. Перспективными катализаторами изомеризации $C_5$-$C_7$-парафинов являются системы, содержащие Pt или Pd, нанесенные на различные цеолиты. Исследователи кинетики изомеризации н-гексана на катализаторах Pt/HY[2], на Pt-содержащих цеолитах типа морденит, фожазит и бета[3] предлагают механизм, включающий дегидрирование н-парафина на платиновых центрах, изомеризация олефина - на кислотных центрах цеолита и его дальнейшее гидрирование на металлических центрах. В настоящей работе была изучена кинетика и механизм гидроизомеризации н-гексана на Pt/HZSM5 и Pt-Ni/HZSM5. Кинетику в стационарной области изучали в проточно-циркуляционной установке при атмосферном давлении и температурах 225-300°C. Предварительные эксперименты показали, что внешнее и внутри-диффузионное торможение отсутствовало. Нелинейный характер зависимости Аррениуса (ln*r*–1/*T*) на изученных катализаторах при постоянном составе реакционной смеси свидетельствует о дробно-рациональной форме кинетического уравнения. Это подтверждают и зависимости обратной величины скорости от парциального давления изогексанов (рис.1), при этом значение этого давления должно входить в знаменатель кинетического уравнения в первой степени. Форма монопараметрических зависимостей скорости изомеризации н-

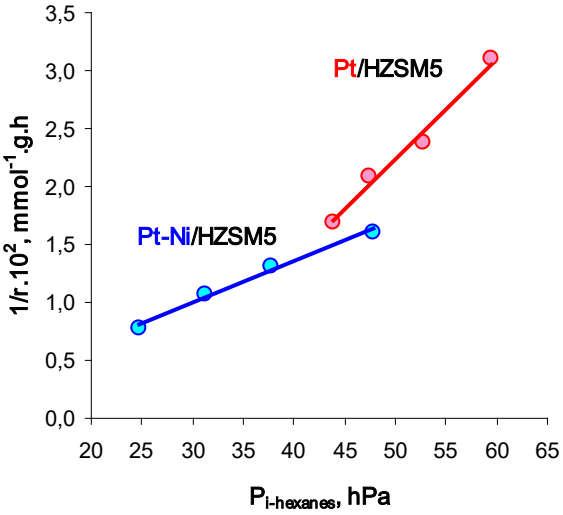



*рис.1. Зависимость $1/r \sim f(P_{i\text{-}hexanes})$ для Pt/HZSM5 - $P^{\circ}_{n\text{-}C_6H_{14}}$=77hPa, $P_{H_2}$=616hPa, $X_{n\text{-}C_6H_{14}}$=50%, T=250°C*
*Pt-Ni/HZSM5 - $P^{\circ}_{n\text{-}C_6H_{14}}$=62hPa, $P_{H_2}$=370hPa, $X_{n\text{-}C_6H_{14}}$=40%, T=250°C*

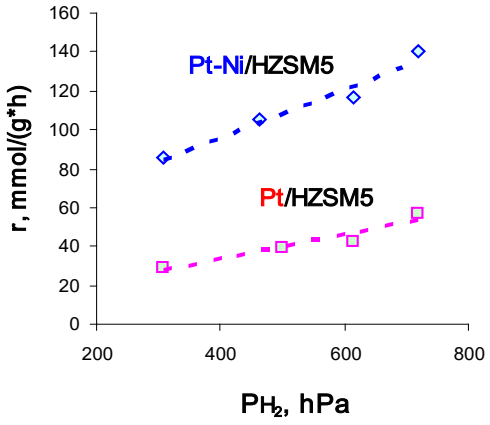



*Рис.2.Зависимость скорости изомеризации н-гексана (r) от парциального давления водорода ($P^{\circ}_{n\text{-}C_6H_{14}}$=77hPa, $X_{n\text{-}C_6H_{14}}$=50%)*

гексана от парциального давления водорода свидетельствует о том, что с ростом парциального давления водорода скорость изомеризации заметно растёт, при этом суммарная степень по водороду в кинетическом уравнении близка к единице (рис.2). Таким образом, наблюдаемая скорость гидроизомеризации *н*-гексана может быть описана следующим кинетическим уравнением: $r = \frac{kP_{н-гексан}P_{H_2}\gamma}{1 + k_1P_{н-гексан} + k_2P_{H_2}^{0.5} + k_3P_{изогексаны}}$

где $k$, $k_1$, $k_2$, $k_3$ – константы, ***P*** - парциальные давления, $\gamma$ - коэффициент, учитывающий протекание обратной реакции[4].

Таблица 1. Температурные зависимости констант кинетических уравнений.

| | Pt-Ni/ HZSM-5 | Pt/ HZSM-5 |
|---|---|---|
| k | $3{,}58\cdot10^{2}e^{-10500/RT}$ ,ммоль $г^{-1}.ч^{-1}.гПа$ | $1.61\cdot10^{4}e^{-15300/RT}$, ммоль $г^{-1}\cdot ч^{-1}\cdot гПа$ |
| k1 | $1{,}80\cdot10^{-7}e^{11950/RT}$,$гПа^{-1}$ | $1{,}77\cdot10^{-4}e^{4180/RT}$, $гПа^{-1}$ |
| k2 | $1{,}29\cdot10^{-7}e^{7700/RT}$, $гПа^{-0.5}$ | $8{,}76\cdot10^{-4}e^{3300/RT}$ , $гПа^{-0.5}$ |
| k3 | $1{,}50\cdot10^{-5}e^{12500/RT}$,$гПа^{-1}$ | $5{,}98\cdot10^{-5}e^{5560/RT}$, $гПа^{-1}$ |

Расчёты показывают, что введение никеля приводит к снижению энергии активации гидроизомеризации (константа k). Полученные нами результаты и литературные данные позволяют описать изомеризацию н-гексана следующей стадийной схемой:

Адсорбированный н-$C_6H_{13}$ фрагмент, после стадии 4 – дегидрирования, взаимодействует с пограничными кислотными центрами HZSM-5 и подвергается скелетной перегруппировке на стадии 5. В этой схеме стадия 5 является медленной и согласуется с предложенным выше кинетическим уравнением. Последняя стадия – десорбция изогексана.

1. $H_2 + 2Z_1 = 2HZ_1$
2. $HZ_1 + Z_2 = HZ_2 + Z_1$
3. $n\text{-}C_6H_{14} + 2Z_1 = n\text{-}C_6H_{13}Z_1 + HZ_1$
4. $n\text{-}C_6H_{13}Z_1 + Z_2 = n\text{-}C_6H_{12}Z_1 + HZ_2$
5. $n\text{-}C_6H_{12}Z_1 + 2HZ_2 = i\text{-}C_6H_{13}Z_1 + Z_2 + HZ_2$
6. $i\text{-}C_6H_{13}Z_1 + HZ_1 = i\text{-}C_6H_{14} + 2Z_1$

$Z_1$ – центры платины,

$Z_2$ –кислотные центры HZSM-5

Результаты показывают, что водород не только препятствует коксообразованию, но и непосредственно участвует в реакции изомеризации н-гексана, повышая её скорость. Введение Ni в Pt/HZSM5 приводит уменьшению размер частиц Pt, росту стабильности катализаторов и скорости гидроизомеризации н-гексана.

**Литература:**

[1] Chekantsev N.V., Gyngazova M.S., Ivanchina E.D. // Chem. Eng. J. 2014. V. 238. P. 120.
[2] Ribeiro F., Marcilly C., Guisnet M. // J. Catalysis. 1982. V. 78. № 2. P.267
[3] *Chiang H., Bhan A.* // J.Catalysis. 2011. V. 283. № 1. P.98
[4] Башкирова С.Г., Киперман С.Л. // Кинетика и катализ. 1970. Т. 11. № 3. С.631

## ЗД-I-2

# О влиянии ультразвукового воздействия на фазовый состав оксида алюминия

Васильева Э.А., Кутузова Т.М., Мухамедзянов Р.Р., Фам Тхэ Шон, Ахмедьянова Р.А.

*ФГБОУ ВО «КНИТУ», Казань, Россия*

*elina.vasiljeva@mail.ru*

Активное развитие каталитических технологий и расширение ассортимента промышленных катализаторов предъявляет все новые требования, как к катализаторам, так и к методам их получения, включая экологическую безопасность, относительно низкую цену и возможность масштабирования. В качестве такого метода можно выделить использование ультразвукового воздействия (УЗВ) в процессах приготовления гетерогенных катализаторов. В последние годы интерес к подобным исследованиям переживает небывалый подъем [1, 2]. Концептуально влияние УЗВ на гетерогенный катализ можно разделить на 3 типа:

1) ультразвук изменяет строение гетерогенных катализаторов;

2) ультразвук изменяет свойства ранее приготовленных катализаторов;

3) ультразвук влияет на реакционную способность катализатора. На практике эти эффекты зачастую наблюдаются одновременно.

Носитель для опытных образцов гетерогенного катализатора подвергали УЗВ следующим образом: в емкость с дистиллированной водой помещают расчетное количество носителя, затем в воду погружали пьезоэлектрическую колебательную систему с развитой излучающей поверхностью из титанового сплава от ультразвукового технологического аппарата “Волна” (модель УЗТА-0,4/22-ОМ). Мощность излучения – 30 Вт, время обработки – 5 минут, частота ультразвуковых колебаний – 22 кГц. После обработки образец носителя отфильтровывали на воронке Бюхнера, сушили и прокаливали.

По результатам рентгенографического анализа, проведенного с использованием многофункционального рентгеновского дифрактометра Rigaku SmartLab (Япония), в результате обработки носителя ультразвуком произошло изменение его фазового состава (Таблица):

Таблица – Фазовый состав носителя катализатора

| № п/п | Наименование | Фазовый состав | Содержание, % масс |
|---|---|---|---|
| 1. | *Носитель до обработки УЗВ* | σ-$Al_{2.67}O_4$<br>AlO<br>к-$Al_2O_3$ | 73<br>20<br>6 |
| 2. | *Носитель после обработки УЗВ* | σ-$Al_{2.67}O_4$<br>к-$Al_2O_3$<br>AlO | 51<br>25<br>24 |

Работа выполнена в рамках государственного задания «Катализ в нефтепереработке и нефтегазохимии», соглашение № 075-00315-20-01 от 04.06.2020 г.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Наноматериалы и нанотехнологии» ФГБОУ ВО «КНИТУ.

**Литература:**

[1] Savun-Hekimoğlu, Başak. "A Review on Sonochemistry and Its Environmental Applications." *Acoustics*. Vol. 2. No. 4. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2020.

[2] Hernández, Rafael, et al. "Au-TiO2 synthesized by a microwave-and sonochemistry-assisted sol-gel method: Characterization and application as photocatalyst." *Catalysts* 10.9 (2020): 1052.

# ЗД-I-3
# Ферментативное рафинирование растительных масел

Гамаюрова В.С., Давлетшина Г.А.
*Казанский национальный исследовательский технологический университет, ФГБОУ ВО, Казань, Россия*
*gamaur@kstu.ru*

Повышение биологической ценности и безопасности растительных масел является важнейшей проблемой в масложировой промышленности. В последние годы особенно остро встали вопросы безопасности масложировой продукции в связи с обнаружением в рафинированных маслах новых контаминантов производных монохлорпропандиолов (МХПД) и глицидоловых эфиров, которые международным агентством по изучению рака EFSA отнесены к «возможным концерогеном для человека». Эти контаминанты образуются при термическом воздействии на масла, особенно в процессе дезодорирования при температурах 230 -250 $C^0$. Другим источником контаминантов являются отбеливающие глины, которые используются при рафинировании масел [1]. Евросоюз с 2018 г первым в мире ввел ограничение на содержание глицидиловых эфиров в жирах.

Указанные контаминанты не содержатся в нерафинированных маслах. В связи с этим во всем мире резко возрос интерес к методам очистки растительных масел в более мягких условиях. Одним из перспективных направлений в этом отношении является метод рафинирования с использованием биокатализаторов.

Ферментативное рафинирование позволяет не только практически полное удаление фосфолипидов, но и обеспечивает осветление и обсмоливание масла и, таким образом, позволяет получить продукт с улучшенными органолептическими показателями. Но основное преимущество ферментативного рафинирования это осуществление процесса при температурах не выше 50-70 $C^0$, что исключает образование контаминантов МХПД и глицидиловых эфиров, и позволяет сохранить в готовой продукции биологически важные вещества, присутствующие в исходном сырье, прежде всего жирорастворимые витамины и полиненасыщенные жирные кислоты.

Для этих целей используют фосфолипиды класса гидролаз, чаще всего фосфолипаза А1, фосфолипаза С, и их комбинацию [2].

В настоящей работе проведена ферментативная гидратация нерафинированного рапсового масла с использованием фермента Zecitaza A1. Процесс проводился в фосфатных буферах с pH7 и 8, соотношение масло:буфер 3:1, температура процесса 45 $C^0$, перемешивание с частотой 200 об/мин.

Определялись кислотность исходного и очищенного масла, содержание фосфора, изменение цветности по оптической плотности на ФЭК-52 в диапазоне длин волн от 440 до 700 нм. В нерафинированном рапсовом масле цветность обуславливается, в основном, присутствием хлорофиллов, которые поглощают свет в фиолетово-голубой и оранжево-красной части спектра.

В таблице 1 приведены некоторые результаты очистки рапсового масла. Исходная кислотность рапсового масла составляет 2,27 мгКОН/г.

Таблица 1. Результаты очистки рапсового масла, количество фермента – 2,5 и 5 мкл/мл, перемешивание с частотой 200 об/мин, Т=45 С0.

| Фосфатный буфер, pH | Количество фермента, мкл/мл | Кислотность очищенного масла КОН/г | | Содержание фосфора,% | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Через 1 час | После сушки | Исх. масло | Масло после очистки |
| pH 7 | 2,5 | 1,25 | 1,25 | 0,22 | 0,06 |
| pH 8 | | 0,94 | 1,12 | | |
| pH 7 | 5 | 1,10 | 1,03 | | |
| pH 8 | | 1,14 | 1,12 | | |

Как видно из этих данных при использовании фосфатного буфера pH8 кислотность масла снизилась на 50,7% при разных концентрациях фермента. При использовании фосфатного буфера pH7 и концентрации фермента 5 мкл/мл наблюдалось набольшее снижение кислотности масла не 54,6%.

Анализ масла на содержание фосфора показал, что содержание фосфора в очищенном масле снижается более чем в 3,5 раза – от 0,22% до 0,06%, что соответствует по ГОСТу рафинированному маслу.

Осветление очищенного рапсового масла приведено в таблице 2.

Таблица 2. Изменение оптической плотности рапсового масла после очистки.

| Длина волны, нм | Оптическая плотность, Д | | |
|---|---|---|---|
| | Исходное масло | Очищенное масло | Разница |
| 670 | 0,050 | 0,040 | 0,010 |
| 590 | 0,025 | 0,010 | 0,015 |
| 540 | 0,022 | 0,030 | 0,008 |

Снижение цветности, осветление очищенного рапсового масла заметно визуально и наблюдается во всем исследованном диапазоне длин волн, наибольшее, на 0,015 ед, при длине волны 590 нм.

Таким образом, применение биокатализатора при очистке растительного масла позволяет проводить процесс при температурах, исключающих образование контаминантов и сохраняющих полезные биологически активные вещества исходного сырья.

**Литература:**

[1] Лисицын А.Н., Григорьева В.Н., Кузнецова Н.В. // Вестник ВНИИЖ. 2019. №1-2. С. 7-9.
[2] Волошенко С.В., Гладкий Ф.Ф. // Восточно европейский журнал передовых технологий. 2012. №6. С. 4-6.

## ЗД-I-4
## Взаимосвязь коэффициентов Бренстеда стадий каталитической реакции

Герасев А.П.
*Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*
*a.gerasev@ngs.ru*

Каталитический цикл является одним из важнейших принципов в катализе [1-3]. Особое значение имеет тот факт, что в каталитическом цикле происходит промежуточное химическое взаимодействие отдельных веществ с реагентами. Из того, что свободная энергия катализатора не изменяется в процессе каталитического действия (каталитического цикла), следует, что невозможно изменить равновесное состояние химической реакции под действием катализаторов. В то же время вариации состава реакционной среды, как правило, приводят к изменению термодинамических свойств и кинетических характеристик катализаторов. Например, для реакций окисления вариации состава реакционной среды приводят к изменению степени покрытия поверхности катализатора хемосорбированным кислородом. В многих случаях это приводит к изменению энергии связи хемосорбированного кислорода и энергии активации стадий каталитических реакций [1, 4, 5].

Рассмотрим для простоты необратимую экзотермическую реакцию типа $2A+O_2 \rightarrow 2AO+q$, протекающую на поверхности катализатора по двухстадийному механизму:

$$O_2+2Z \rightarrow 2ZO+q_1(\theta), \quad (1)$$

$$A+ZO \rightarrow AO+Z+q_2(\theta). \quad (2)$$

Здесь Z – свободное место поверхности, ZO – хемосорбированный атом кислорода, $\theta$ - доля свободной поверхности катализатора, $q_1(\theta)$, $q_2(\theta)$ - тепловые эффекты стадий 1 и 2. Известно, что тепловой эффект реакции $q=-\Delta_r H_T^0$ =const ($\Delta_r H_T^0$ – энтальпия реакции). Легко показать, что $q=q_1(\theta)+2q_2(\theta)=q_1^0+\Delta q_1(\theta)+2(q_2^0-\Delta q_2(\theta))$. Отсюда следует:

$$\Delta q_1(\theta) = -2\Delta q_2(\theta). \quad (3)$$

Энергия активации первой стадии реакции ($i \rightarrow j$) связана со стандартной энтальпий образования активированного комплекса следующим уравнением (рис. 1):

$$E_1(\theta) = \Delta^{\ddagger} H_{ij}^0 - \sum \chi_i \Delta_f H_i^0(\theta) + RT = \Delta_a H_{ij}^0(\theta) + RT. \quad (4)$$

Энергия активации второй стадии реакции ($k \rightarrow l$) равна:

$$E_2(\theta) = \Delta^{\ddagger} H_{kl}^0 - \sum \chi_k \Delta_f H_k^0(\theta) + RT = \Delta_a H_{kl}^0(\theta) + RT. \quad (5)$$

Изменение энергии активации стадий каталитической реакции описывают уравнением Бренстеда-Еванса-Поляни [1,2, 4, 5]:

$$E_n(\theta) = E_{0,n} \pm \alpha_n \Delta q_n(\theta). \quad (6)$$

Здесь $\alpha_n$ - коэффициент Бренстеда $n$-ой стадии каталитической реакции ($0<\alpha_n<1$). С увеличением $\theta$ возможно как увеличение стандартной энтальпии образования активированного комплекса за счет увеличения стандартной энтальпии образования хемосорбированного кислорода, так и ее уменьшение за счет уменьшения стандартной энтальпии образования свободного места (Рис. 1). Предположим, что стандартная энтальпия образования активированного комплекса не изменяется. Тогда из (6) следует:

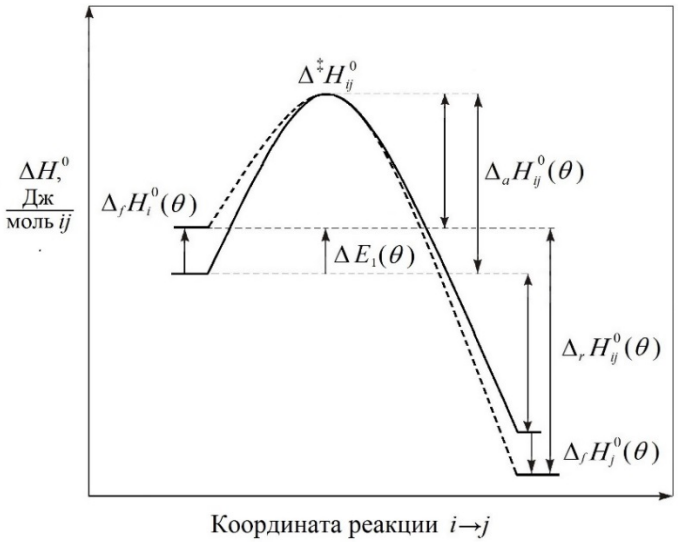



*Рис. 1. Изменение энтальпии реагентов вдоль координаты первой стадии реакции при различных значениях $\theta$ : сплошная кривая – $\theta = 0$; штриховая – $\theta > 0$.*

$$\Delta E_1(\theta) = \Delta\left(\Delta_a H_{ij}^0(\theta)\right) - \Delta\left(\Delta_f H_i^0(\theta)\right) = -\alpha_1 \Delta q_1(\theta). \quad (7)$$

Используя приведенные выше рассуждения для второй стадии реакции (*k*→*l*) и уравнения (6) и (7) можно показать, что:

$$\Delta\left(\Delta_f H_j^0(\theta)\right) = (1-\alpha_1)\Delta q_1(\theta) = 2\Delta\left(\Delta_f H_k^0(\theta)\right) = 2\alpha_2 \Delta q_2(\theta). \quad (8)$$

Из уравнений (3) и (8) следует, что коэффициенты Бренстеда первой и второй стадии каталитической реакции связаны между собой уравнением:

$$\alpha_2 = -(1-\alpha_1). \quad (9)$$

Соотношение (9) было использовано при математическом моделировании реакции окисления оксида углерода на железосурьмяном катализаторе с учетом воздействия реакционной среды. Показано удовлетворительное согласие результатов расчета динамики и стационарных режимов реактора идеального смешения (с виброожиженным слоем) с экспериментальными данными, полученными С.А. Веньяминовым и Н.Н. Сазоновой.

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

**Литература:**

[1] Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1986. 304 с.
[2] Boudart M. in Handbook of Heterogeneous Catalysis (G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp, Eds.), Wiley-VCH, Weinheim, 1997. P. 1-13.
[3] Dumesic J.A., Huber G.W., Boudar M. in Handbook of Heterogeneous Catalysis 2nd Ed (G. Ertl, H. Knozinger, F. Schuth, J. Weitkamp, Eds.), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 2008. V.3. P. 1445-1462.
[4] Веньяминов С.А., Боресков Г.К. // Докл. АН СССР. 1986. Т.289. № 2. С. 389-393.
[5] Веньяминов С.А., Сазонова Н.Н., Баранник Г.Б., Панкратьев Ю.Д. // Кинетика и катализ. 1988. Т.29. № 4. С. 854-859.

# ЗД-I-5
# Окисление монооксида углерода кислородом в водно-ацетонитрильных растворах бромидных комплексов палладия(II) в присутствии фталоцианинатов Co(II)

Ошанина И.В., Голобородько С.И., Прохоров С.А., Темкин О.Н.
*МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва, 119571 Россия*
*GoloborodkoSI1@yandex.ru*

Реакция окислительного дикарбонилирования ацетилена с образованием малеинового ангидрида (МА) является одним из перспективных процессов в каталитической химии алкинов. Эта реакция может использоваться, в частности, для синтеза МА, меченного $^{13}C$, для медицинской диагностики [1]. Для оптимизации процесса получения малеинового ангидрида в каталитической системе $PdBr_2$–LiBr–PcM–AN–$H_2O$ важно установить закономерности более простого процесса – побочной реакции окисления CO [2].

Вода является частью каталитической системы, и ее концентрация оказывает большое влияние на скорость и селективность процесса окислительного карбонилирования ацетилена. Механизм образования $CO_2$ в изучаемой каталитической системе предполагает образование карбоксилатного комплекса палладия, в результате присоединения $H_2O$ к карбонильному комплексу Pd(II).

Измерение кинетического изотопного эффекта (КИЭ) процесса окисления CO (в системе без ацетилена) для пары $H_2O/D_2O$ показало, что $k_H/k_D$ = 1.4±0.1. Небольшое значение КИЭ свидетельствует о том, что в этой каталитической системе депротонирование воды - это не равновесная стадия, в отличие от механизма Вакер-процесса ($k_H/k_D$~4). Поскольку значение КИЭ все-таки больше 1, можно предположить, что механизм реакции включает стадию депротонирования молекулы воды. Предполагается, что стадия образования карбоксилатного комплекса [Pd](COOH) является общей и для синтеза МА и для реакции окисления CO. Поэтому процесс образования МА должен иметь такое же значение КИЭ.

Для определения вида зависимости скорости реакции окисления CO от концентрации $H^+$ была проведена серия опытов с добавлением в реакционную систему хлорной кислоты. В результате установлено, что в интервале концентраций хлорной кислоты 0.02-0.15 моль/л наблюдается сильное торможение процесса кислотой с наблюдаемым порядком минус 0,56. Этот результат согласуется с указанным выше значением КИЭ. Поскольку при изменении концентрации хлорной кислоты меняется ионная сила раствора, в дальнейшем порядок по $[H^+]$ следует уточнить при постоянной ионной силе.

Изучение влияния парциального давления кислорода на реакцию окисления монооксида углерода показало, что зависимость имеет вид кривой с насыщением. При содержании кислорода выше 0,10 атм скорость реакции практически не зависит от концентрации кислорода. Линеаризация кинетического уравнения вида $r=k_1P_{O2}/(k_2 + P_{O2})$ позволила получить следующие значения наблюдаемых констант скорости 0,10 моль/л*час и 0,02 ат для $k_1$ и $k_2$ соответственно.

## ЗД-I-5

Результаты изучения кинетических закономерностей процесса окисления CO будут использованы для дискриминации механизмов и кинетических моделей реакций образования МА и побочной реакции окисления CO.

**Литература:**

1] Эльман А.Р., Корнеева Г.А., Носков Ю.Г., Хан В.Н., Шишкина Е.Ю., Негримовский В.М., Пономаренко Е.П., Кононов Л.О., Брук Л.Г., Ошанина И.В., Темкин О.Н., Кузьмин С.Г. Синтез продуктов, меченных изотопом 13C, для медицинской диагностики. // Рос. хим. журн. (Журнал Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2013. – Т- .LVII. - С. 3-24.

[2] Ошанина И.В., Голобородько С.И., Робинова Е.А., Руснак И.Н., Никифоров С.А., Прохоров С.А., Темкин О.Н., Калия О.Л. Окисление монооксида углерода кислородом в водно-ацетонитрильных растворах бромидных комплексов палладия(II) в присутствии фталоцианинатов Co(II), Fe(II) и Mn(III) //*Тонкие химические технологии*. – 2019. – Т. - 14(6) С. 76-94.

## ЗД-I-6
## Ориентационные эффекты при восстановлении оксидов меди CO

Гатин А.К., Гришин М.В., Дохликова Н.В., Озерин СА., Сарвадий С.Ю., Харитонов В.А, Шуб Б.Р.
*Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н.Семенова РАН, Москва, Россия*
*mvgrishn68@yandx.ru*

В наноструктурированных покрытиях могут возникать локальные электрические поля достаточно большой напряженности – порядка $10^6$-$10^9$ В/м. Они оказывают влияние на скорость химических процессов вблизи и на поверхности наночастиц. Недавно была экспериментально продемонстрирована способность управления химическими реакциями в вакуумном зазоре СТМ с помощью электрических полей [1]. Ранее нами также были обнаружены эффекты влияния электрических полей на восстановление окисленной платины водородом [2], диссоциативную адсорбцию водорода на золоте [3], мономолекулярный распад аммиака на борорганических наночастицах [4] и платине [5], в ряде реакций по гидрированию углеводородов [6]. Целью данной работы является выявление влияния ориентации CO во внешнем электрическом поле на восстановление наночастиц Cu. Наночастицы меди используются в процессах азид-алкинового циклоприсоединения, в синтезе 1,2,3-триазолов, в реакциях Хека и Соногаширы, а также в реакциях с образованием связей C–S, C–O, C–B и C–Se и др. [7].

Эксперименты проводились в условиях сверхвысокого вакуума, что позволило исключить неконтролируемое изменение химического состава образцов за счет остаточных газов. Синтез наночастиц меди проводили методом пропитки непосредственно в камере сканирующего микроскопа. В качестве прекурсора использовали водный раствор нитрата меди (II) $Cu(NO_3)_2$ с концентрацией $2.4\times10^{-5}$ мг/л. Раствор прекурсора наносили на очищенную поверхность пиролитического графита, которая имела вид обширных атомарно-гладких террас C(0001), и отжигали при температуре 750–850 К в течение 8 ч. Для анализа особенностей морфологии и электронной структуры одиночных наночастиц использовались методы сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии. Использовались зонды, изготовленные из платиново-иридиевой проволоки.

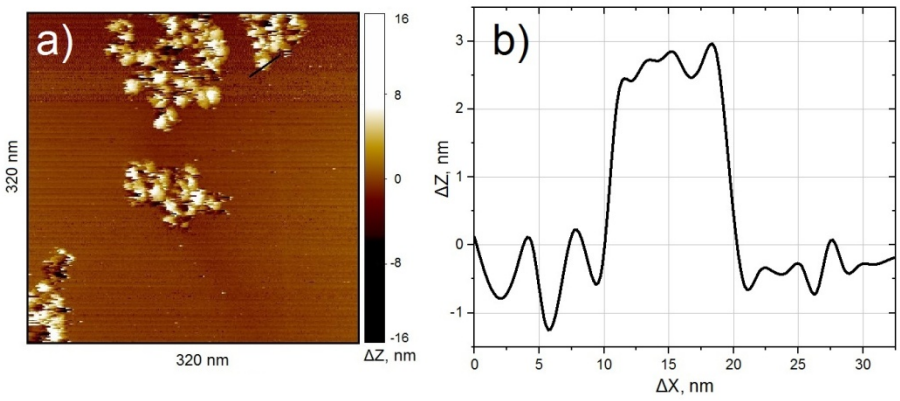



*Рис. 1. Топографическое изображение (a) и разрез (b) участка поверхности пиролитического графита, содержащего наночастицы.*

## ЗД-I-6

На поверхности графита образовались наночастицы сферической формы с диаметром 4-6 нм (см. рис. 1). Их подавляющее большинство группировались вблизи границ графеновых листов и образовывали кластеры неправильной формы, состоявшие из сотен наночастиц. Наночастицы покрывали около 20% поверхности подложки. Спектроскопические измерения в СТМ показали, что поверхность наночастиц неоднородна. Известные литературные данные позволили сделать выводы о локальном химическом составе различных участков покрытия. В подавляющем большинстве случаев электронная структура наночастиц соответствовала полупроводнику, то есть наночастицы состоли из оксидов меди - CuO, $Cu_2O$ и $Cu_4O_3$ (90%), но в редких случаях на поверхности присутствовали и частицы чистого металла (10%).

Восстановление окисленных наночастиц в CO при 300 K и давлени и $P_{CO} = 10^{-6}$ мбар происходило в присутствии электрического поля. Во время экспозиции к вакуумному зазору между заземленным зондом и образцом прикладывалась разность потенциалов ΔV: $\Delta V$ = +1 и –1 В относительно заземленного зонда СТМ.

Выдержка образца в CO (400 Л, 1 Л = 1 × $10^{-6}$ мбар сек) при потенциале ΔV = –1 В существенно изменяла электронную структуру поверхности наночастиц: доля частиц металлической меди и нестабильным оксидам с низким содержанием кислорода (< 0.5 ат.O/ат.Cu) возрастала до 54 %, а доля частиц CuO, $Cu_2O$ и $Cu_4O_3$ существенно сокращалась до 44% соответственно.

После первого этапа эксперимента проводилось повторное окисление наночастиц меди кислородом, а затем они повторно выдерживались в CO при ΔV = +1 В. Вновь произошла перестройка электронной структуры поверхности образца. Доля частиц металлической меди и нестабильным оксидам с низким содержанием кислорода (< 0.5 ат.O/ат.Cu) возросла до 36%, а доля окисленных наночастиц уменьшилась до 64%.

Результаты эксперимента описываются простой двухуровневой моделью, в которой молекулы CO могут ориентироваться «по полю» и «против поля». В случае отрицательного потенциала $\Delta V$ = –1 В восстановление происходит только за счет молекул, развернутых углеродным концом к наночастице – ориентированных «по полю». В случае положительного потенциала $\Delta V$ = +1 В всё происходит наоборот: восстановление осуществляется только за счет дезориентированных молекул. Оценка напряженности электрического поля (E ≈ 5 × $10^9$ В/м) указывает, что влияние ориентации молекул CO на восстановление наночастиц меди проявляется вблизи поверхности наночастиц с радиусом кривизны ~$10^{-9}$ м.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 20-03-00419.

**Литература:**

[1] Aragonès A.C., Haworth N.L., Darwish N., et al. // Nature. 2016. V. 531. P. 88–91.
[2] Балашов Е.М., Гатин А.К., Гришин М.В., и др. // Химическая физика. 2010. Т. 29. № 3. С. 91–96.
[3] Sarvadiy S.Yu., Gatin A.K., Grishin M.V., et al. // Gold Bulletin volume. 2019. V. 52. P. 61–67.
[4] Гришин М.В., Гатин А.К., Слуцкий В.Г., и др. // Химическая физика. 2016. Т. 35. № 6, С. 1–5.
[5] Гришин М.В., Гатин А.К., Слуцкий В.Г., и др. // Химическая физика. 2016. Т. 35. № 10, С. 16–20.
[6] Корчак В.Н., Гришин М.В., Быховский М.Я., и др. // Химическая физика. 2017. Т. 36. № 11, с. 29–33.
[7] Gawande M.B., Goswami A., Felpin F.-X., et al. // Chem. Rev. 2016. V. 116. P. 3722-3811.

# ЗД-I-7
# Новые полициклические хиральные фосфины для гомогенного асимметрического катализа

Загидуллин А.А., Григорьева Е.С., Петров А.В., Милюков В.А.
*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – ОСП ФИЦ КазНЦ РАН, ул. Арбузова д. 8, Казань, 420088 Россия*
*zagidullin@iopc.ru*

Энантиочистые органические соединения представляют значительный интерес в первую очередь как лекарственные препараты, поскольку разные изомеры обладают различной биологической активностью. Эффективными катализаторами асимметрического синтеза являются комплексы переходных металлов с лигандами, в центрах которых находится оптически активный атом фосфора (III). Включение атома фосфора в жесткую би- и трициклическую норборненовую систему позволяет предотвратить возможную рацемизацию хирального атома фосфора. В настоящей работе были исследованы асимметрические реакции [4+2] циклоприсоединения 1-монофосфолов, 1,2-дифосфолов и 1,2,3-трифосфолов с целью получения циклических хиральных фосфинов для асимметрического гомогенного катализа для получения практически важных энантиочистых органических соединений.

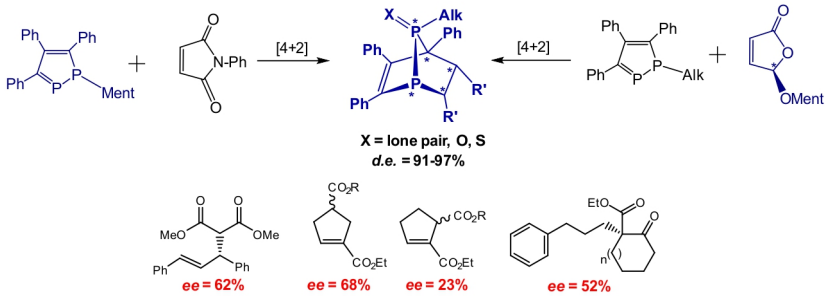



*Рис. 1. Метод синтеза полициклических хиральных фосфинов*

Было показано, что реакция 1-(+)-(*S*1,*S*2,*R*5)-неоментил-1,2-дифосфола с производными малеиновой кислоты протекает с высоким диастереомерным избытком (*d.e.* до 91%) [1]. Кроме того, реакция [4+2] циклоприсоединения нехиральных 1-алкил-1,2-дифосфолов с хиральным диеном 2-ментокси-(5*H*)-фураноном протекает со значением диастереоселективности *d.e.* более 95% [2]. Полученные трициклические фосфины проявляют высокую активность и умеренную селективность в качестве катализаторов реакций [3+2] циклоприсоединения активированных алленов и алкенов (*ee* = 68%), а также в качестве лигандов в Pd-катализируемом аллильном алкилировании *(ee* = 62%) [2, 3].

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Республики Татарстан, проект №18-43-160025.

**Литература:**

[1] A. Zagidullin et al. // European Journal of Organic Chemistry, 2015, 24, 5326-5329
[2] A. Zagidullin et al. // Dalton Transactions, 2019, 48, 4677-4684.
[3] A. Zagidullin et al. // Catalysis Today, 2017, 279, 142-146.

# ЗД-I-8
# Гидрирование ненасыщенных карбоциклических соединений на основе норборнадиена. Кинетическая модель и механизм

Замалютин В.В., Кацман Е.А., Рябов А.В., Подольский В.В., Флид В.Р.
*МИРЭА – Российский технологический университет,*
*Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
*zamalyutin@mail.ru*

Теория адсорбции И. Ленгмюра [1] создала условия для качественного понимания и количественного описания кинетики гетерогенно-каталитических химических реакций (ГКХР), а также многих ее закономерностей [2-5]. Необходимость адекватной количественной интерпретации кинетических результатов для некоторых сложных ГКХР вызвала к жизни допущение о множественной адсорбции молекул реактантов на одном активном центре (АЦ) [4]. Такое предположение способно придать кинетическим моделям большую степень гибкости, чем они имели до этого на основе классических положений о механизмах ГКХР. Несмотря на наличие значительного количества публикаций по ГКХР, имеющихся данных явно недостаточно для глубокого понимания строения и функционирования активных центров ГК и направленного подбора условий гидрирования, что является необходимым при построении адекватных кинетических моделей.

Изучение гидрирования норборнадиена (НБД), бициклического диенового углеводорода, в присутствии гетерогенного палладиевого катализатора ПК-25 (0,25% *Pd/γ-$Al_2O_3$*) в среде *н*-гептана также может пролить свет на гипотезу об адсорбции нескольких молекул субстратов на одном и том же АЦ.

Результаты газофазного гидрирования НБД, полученные в проточном реакторе в интервале температур 100 – 200 °С показали наличие норборнана (НБАН) в качестве основного продукта гидрирования, нортрициклана (НТАН), а также следовые количества норборнена (НБЕН) или его полное отсутствие. Таким образом, выбранные условия гидрирования НБД в присутствии ПК-25 позволяют направить реакцию исключительно на гидрирование двойных связей и избежать деструкции углеродного каркаса молекулы.

Исходя из результатов, полученных в проточной системе, можно было предположить, что образование НТАН происходит как при гидрировании НБД, так и при изомеризации НБЕН (Рис. 1).

Однако, термодинамические расчеты и дополнительные эксперименты, проведенные в проточном реакторе в токе азота в отсутствии водорода при 200 °С, а также в реакторе периодического действия при 76 °С показали, что взаимная изомеризация НБЕН и НТАН в газовой фазе не происходит. НТАН в незначительных количествах образуется непосредственно только из НБД. Изучены особенности кинетики и механизма гидрирования НБД.

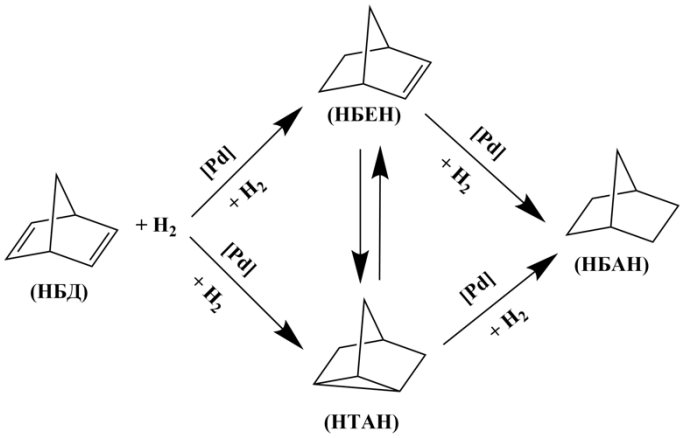



*Рис. 1. Схема возможных превращений НБД в ходе газофазного гидрирования*

Результаты кинетических экспериментов позволили провести аналогии с особенностями кинетики и механизма реакций селективного гидрирования фенилцетилена (ФА) на нанесенных палладиевых ГК [5], в частности выявлена независимость скорости гидрирования НБД и НБЕН от их начальной концентрации, что соответствует нулевому кинетическому порядку по этим компонентам, а также медленное накопление НБАН без индукционного периода, когда в растворе еще присутствует не прореагировавший НБД.

Таким образом, на основании кинетических данных по газо- и жидкофазному гидрированию НБД в присутствии ПК-25 в среде гептана при 75 – 200 °С предложен последовательно-параллельный механизм процесса, имеющий определенные аналогии с механизмом селективного гидрирования ФА. НБД последовательно превращается в норборнан (НБАН) через норборнен (НБЕН), и параллельно в нортрициклан (НТАН). Концентрация последнего зависит от температуры, условий эксперимента и концентрации НБД. Дискриминация механизмов по статистическому критерию Фишера позволила достичь адекватного описания кинетики гидрирования НБД. Предложенная схема включает адсорбцию на одном активном центре палладия до двух молекул непредельных субстратов.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 18-13-00415.

**Литература:**

[1] Masel R. / Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces. // John Wiley and Sons, Inc. – New York. – 1996.
[2] Al-Wadhaf H. A., Karpov V. M., Katsman E. A. // Catalysis Communications. 2018. V. 116. P. 67.
[3] Berenblyum A. S., Danyushevsky V. Ya., Katsman E. A. // Kinetics and Catalysis. 2019. V. 60. No. 4. P. 381.
[4] Койфман О.И. (Ред.). / Теория и практика гетерогенных катализаторов и адсорбентов. // URSS. 2020. 528 с.
[5] Беренблюм А. С, Аль-Вадхав Х. А., Кацман Е. А. // Нефтехимия. 2015. Т. 55. №2. С. 125.

# ЗД-I-9
# Функция кислотности $H_o^w$ гидратного комплекса протона $[H(H_2O)_n]^+$ водных растворов минеральных кислот

Иванов С.Н.[1], Козлов В.А.[2], Койфман О.И[2]
*1 – Ивановский государственный университет, Иваново, Россия*
*2 – Ивановский государственный химико-технологический университет Иваново, Россия*
*serg_ivan@inbox.ru*

Водные растворы неорганических кислот широко используются в качестве среды для протекания всевозможных каталитических реакций (электрофильное замещение в ароматическом кольце, этерификация, молекулярные перегруппировки, изомеризация). Для предсказания каталитической активности таких сред предлагается новый метод описании кислотности среды, основанный на идеи гидратированного протонного комплекса $[H(H_2O)_n]^+$ переменного состава [1-3]. Вводится понятие **функции кислотности гидратного комплекса протона** $H_o^w$, основанной на использовании стехиометрических концентраций протона и воды, т.е. без учета их коэффициентов активности [4]. Предложены уравнения для расчета функции $H_o^w$ в трех кислых средах ($H_2SO_4$, HCl, $HClO_4$) с преобладающей концентрацией воды: $-H_o^w = \log C^*_{H^+} + B\cdot\log(C^*_w)$. Здесь: $C^*_w = C_w/C^0_w$, $C^*_{H^+} = C_{H^+}/C^0_{H^+}$ (здесь $C^0_i$-концентрации компонентов в чистой воде). Рассчитанные значения $-H_o^w$ практически воспроизводят экспериментальные величины функции Гаммета $-H_o$, полученные разными авторами в интервале концентраций (мас.%) от чистой воды до: 68 $H_2SO_4$, 40 HCl, 70 $HClO_4$.

Вклад $\log C^*_{H^+}$ не учитывает природу минеральной кислоты, а все изменения определяются концентрацией воды и параметром **B.** Этот параметр зависит от природы кислотного аниона, его объема и характеризует «чувствительность» $H_o^w$ к его гидратации: $B_{Cl^-} = -28.5$, $B_{ClO4^-} = -21.2$, $B_{SO4^{2-}} = -14.6$. Отрицательный знак параметра «B» указывает на тот факт, что вода в гидратной оболочке комплекса $[H(H_2O)_n]^+$ подавляет активность протона. Поэтому вклад $B\cdot\log_{10}(C^*_w)$ трактуется как ***относительная гидролитическая основность***. Судя по величине B**,** наибольшей «чувствительностью» $H_o^w$ к изменению концентрации воды отличаются водные растворы хлористоводородной кислоты. Наблюдается хорошее соответствие между изменениями коэффициентов **B** и такими параметрами анионов, как стандартная энтропия образования $S^o_f$, магнитная восприимчивость $\chi_{ml}$, молекулярная рефракция $R_{DI}$, электропроводность при бесконечном разбавлении $\lambda^o_i$ и коэффициенты самодиффузии аниона $D^o_i$ [5].

Получены уравнения для расчета функции $-H_o^w$ в водных растворах соответственно серной (1), хлористоводородной (2) и хлорной кислот (3) [4]: $-H_o^w = \log_{10} C^*_{H^+} + \log_{10}(C^*_w)^B$

$$-H_o^w = \log C^*_{H^+} - 14.569\ \log(C^*_w) \quad (1)$$

$$-H_o^w = \log C^*_{H^+} - 28.453\ \log(C^*_w) \quad (2)$$

$$-H_o^w = \log C^*_{H^+} - 21.120\ \log(C^*_w) \quad (3)$$

Уравнения объединяют два главных участника среды $C^*_{H^+}$ и $C^*_w$. Поэтому параметр $H_o^w$ следует считать комплексной функцией, совокупно отражающей комбинацию двух сопряженных переменных: протонной кислотности и *относительной гидролитической основности*. Таким образом, водный компонент играет не менее важную роль в характеристике кислотности среды, чем сам протон.

В разбавленных водных растворах кислотность среды обеспечивается вкладом $\log C^*_{H^+}$, но с увеличением концентрации кислоты вклад $B\cdot\log(C^*_w)$ начинает преобладать.

## ЗД-I-9

Для уравнений (1-3) нет ограничений в расчете $H_o^w$ для растворов кислых сред вплоть до диапазона pH (рис.1). В чистой воде при 25.0$^0$C $\log C_w^0$ = 1.74308, $H_o^w$ = $H_o$ = -$\log C_{H^+}$ = 7.

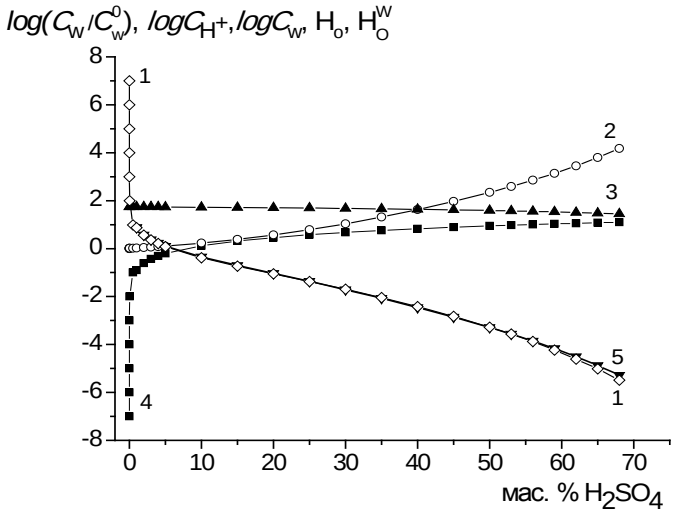



*Рис. 1. Зависимости величин, характеризующих кислотность среды, от концентрации водного раствора серной кислоты при 25.0$^0$C. [4]: 1 - $H_o^w$ ; 2 - log($C_w/C_w^0$)$^B$; 3 - log$C_w$; 4 - log$C_{H^+}$; 5 - $H_o$*

Концентрация воды в гидратной оболочке протона в концентрированных растворах серной кислоты выше 68 мас.% $H_2SO_4$ ограничена 2-3 молекулами воды и $H_o^w$ перестает воспроизводить функцию $H_o$. Именно в этой точке наблюдаются минимумы растворимости гидроксоний-*п*-толуолсульфоната и скорости гидролиза аренсульфонилгалогенидов [3], происходит обращение механизма протонирования субстратов. В такой среде в качестве протонодонорных частиц вместо $H^+_{aq}$ могут выступать сольватированные кислотой ионные пары $(H_2SO_4)_2(H_3O^+)(HSO_4^-)$, а при более высокой концентрации - сами молекулы $H_2SO_4$.

Предлагается разделить всю шкалу кислотности водных растворов серной кислоты на две области: в разбавленных растворах кислотность среды обеспечивается участием гидратного комплекса протона $H_o^w$ = 7 ÷ -5.5 (68% $H_2SO_4$), а в более концентрированной среде - за счет участия сольватных комплексов протона переменного состава $(H_2SO_4)_2(H_3O^+)(HSO_4^-)$

Функция $H_o^w$ представляет собой непрерывную шкалу кислотности, может быть рассчитана на основании данных по концентрациям $C_{H+}$, $C_w$, и параметра B. В отличие от функции -$H_o$, расчет $H_o^w$ по уравнениям 1-3 не требует проведения трудоемкого эксперимента.

.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-03-00221.

**Литература:**

[1] Stoyanov E. S., Stoyanova I. V., Reed C. A. The unique nature of H+ in water.// Chem. Sci., 2011. Vol. 2. P. 462. https://doi.10.1039/C0SC00415D.

[2] Reed C. A. Myths about the Proton. The Nature of H+ in Condensed Media // Acc. Chem. Res. 2013. Vol. 46. P. 2567–2575. https://doi.org/10.1021/ar400064q

[3] Kozlov V.A., Ivanov S.N., Koifman O.I. Solvated proton as the main reagent and a catalyst in the single-stage aromatic sulfonation and protodesulfonation of sulfonic acids // J. Phys. Org. Chem. 2017. Vol. 29. № 12. P.1-29. https://doi.10.1002/poc.3715.

[4] Ivanov S.N., Kozlov V.A., Koifman O.I. The Hydrated Proton [H(H2O)n]+ as the Basis of Unified Complex Acidity Function Scale $H_o^w$ in Aqueous Solutions of Strong Acids With a Predominant Water Concentration.// J.Sol.Chem.2021. (в печати).

[5] Marcus Y., Ions in Water and Biophysical Implications. Springer Science + Business Media. Dordrecht. 2012. https://doi.10.1007/978-94-007-4647-3.

# ЗД-I-10
# Образование флюидоподобных слоёв галогенидов метана при обычных условиях

Капустин Р.В., Гринвальд И.И.
*Нижегородский технический университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия*
*Kapustin-nntu@mail.ru*

Флюиды, генерируемые при сверхкритических условиях и представляющие собой смешанное газо-жидкостное фазовое состояние вещества, широко применяются как для экологичной и селективной экстракции, так и в качестве среды для проведения реакций. Однако флюидные слои сами по себе являются активным фазовым состоянием вещества с уникальными свойствами. Образование таких активных тонких слоёв, как отмечается в последнее время, имеет принципиальную значимость для реакций гетерогенного катализа. Это связано с изменением структуры и реакционной способности компонента по сравнению с исходным соединением. Таким образом, флюидные системы и им подобные могут выступать в качестве активного слоя для каталитических процессов [1; 2].

В настоящей работе показано, что образование промежуточных фазовых состояний, к которым относятся флюидоподобные слои, может быть зафиксировано для галогенидов метана при обычных условиях методами ИК-спектроскопии. Для генерирования таких слоёв использовалась спектральная ячейка переменной толщины, в которую при атмосферном давлении и температуре 298К испарялись органические компоненты (рис.1). После этого формирование слоёв происходило в течение 20-70 часов. Расстояние между оптическими окнами ячейки варьировалось от 0,5 до 6 мм для получения оптимальных спектральных характеристик промежуточных фазовых состояний.

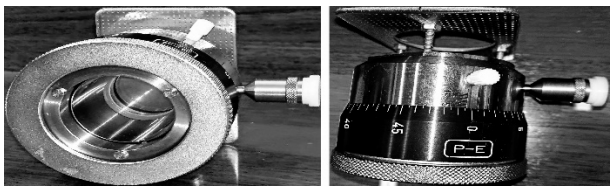



*Рис. 1. Спектральная ячейка для генерирования флюидоподобных слоёв.*

В ИК-спектрах метилиодида в области деформационных H-C-H колебаний, измеренных при расстоянии между оптическими окнами 6 мм (спектр **1**, рис. 2), наблюдаются две полосы, относящиеся к этому колебанию. Одна из них (полоса **A**, рис. 2) имеет вращательную структуру, которая указывает на газовое состояние вещества. Вторая полоса имеет две компоненты, наблюдаемые для газового и конденсированного (жидкого) состояния вещества соответственно (полосы **B**,**C**, рис. 2). При уменьшении расстояния между оптическими окнами до 3 мм (спектр **2**, рис. 2) и затем до 0,5 мм (спектр **3**, рис. 2), последовательно снижается интенсивность компоненты газового состояния (полоса **B**), и наблюдается рост компоненты жидкого состояния (полоса **C**). При этом спектры **1** и **2** демонстрируют наличие как газовой, так и жидкостной составляющей. Поскольку при таких расстояниях между оптическими окнами спектр газового состояния вещества не может быть зафиксирован, наблюдаемые

полосы должны быть отнесены к генерируемому слою, для которого характерны спектральные свойства как жидкого, так и газообразного состояния.

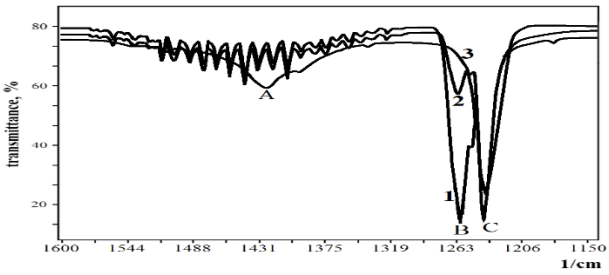



*Рис. 2. Фрагмент спектра метилиодида.*

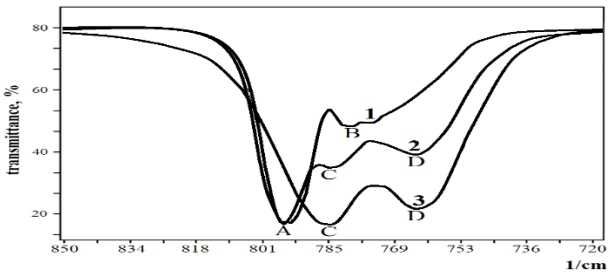



*Рис. 3. Фрагмент спектра ЧХУ.*

В ИК-спектрах четырёххлористого углерода (ЧХУ), измеренные при варьировании расстояния между оптическими окнами, в области валентных колебаний C-Cl связи появляются полосы, относящиеся к газовому состоянию (полосы **A**,**B**, рис. 3) и конденсированному (жидкому) состоянию вещества (полосы **C**,**D**, рис. 3). Мультикомпонентная полоса **B** на спектре **1**, рис. 3, по-видимому, также относится к валентным колебаниям C-Cl, проявляющимся для газового состояния, как это наблюдается и в вышеописанном спектре метилиодида. При уменьшении расстояния между оптическими окнами с 6 до 3 мм (спектр **2**, рис. 3) и с 3 до 0,5 мм (спектр **3**, рис. 3) наблюдаются полосы, характерные как для газового, так и для жидкого состояния.

Спектры хлороформа (рис. 4) и дихлорметана (рис. 5) при последовательном сжатии (с расстоянием 6, 3 и 0,5 мм между окнами – на рис. 4 и 5 спектры **1**, **2** и **3** соответственно) также показывают переход от фазового состояния со свойствами газа (спектр **1**, рис. 4,5) к системе со свойствами жидкости (спектр **3**, рис. 4,5). Полученный на промежуточной стадии сжатия при 3 мм слой (спектр **2**, рис. 4,5), как и в вышеописанных опытах, имеет смешанные газо-жидкостные свойства.

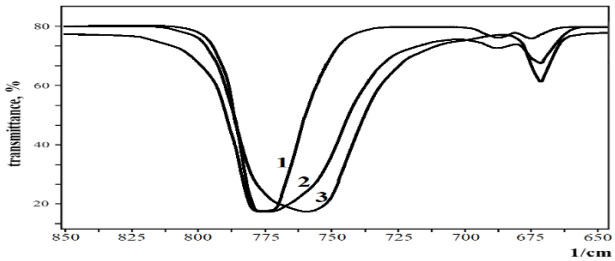



*Рис. 4. Фрагмент спектра хлороформа.*

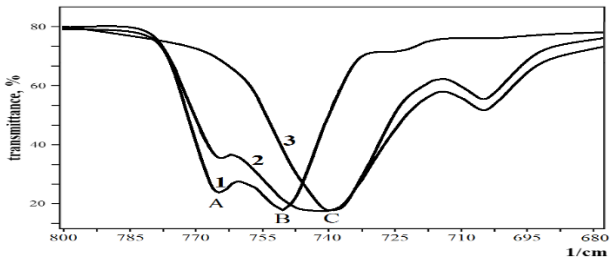



*Рис. 5. Фрагмент спектра дихлорметана.*

Поскольку обратимый переход газовых свойств в жидкостные происходит очень быстро и не зависит от термодинамических характеристик исследуемого вещества, наблюдаемый эффект не связан с конденсацией и испарением, а является внутренним свойством этого слоя. Из-за такой двойственности фазового состояния эти слои и были определены нами как флюидоподобные. Они могут формироваться вблизи твёрдой поверхности при нормальных условиях под действием сжатия-расширения пространства внутри ячейки.

**Литература:**

[1] Алексеев Е.С., Алентьев А.Ю. и др. //Успехи химии. 2020. Т.89. С. 1337-1427
[2] Eremin D. B., Ananikov V. P. //Coordination Chemistry Reviews. 2017. Т. 346. С. 2-19.

## ЗД-I-11

# Наночастицы Au-Cu в качестве катализатора реакции гомомолекулярного изотопного обмена водорода

Боева О.А., Кудинова Е.С., Жаворонкова К.Н., Антонов А.Ю.
*РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*
*kateosmos@gmail.com*

Обнаружен синергетный эффект усиления каталитической активности у биметаллических наночастиц Au-Cu по отношению к наночастицам монометаллов. Наночастицы меди не проявляют активности в реакции гомомолекулярного изотопного обмена водорода.

В работе получена зависимость каталитической активности от соотношения металлов в гетерочастице.

Бичастицы $Au_nCu_m$ обладают стабильностью как активной поверхности, так и каталитических свойств в отличие от монометаллических частиц меди.

**Методика синтеза образцов**

Носитель ($\gamma$-$Al_2O_3$, марки «Трилистник») пропитан растворами солей $AuCl_3$ и $CuCl_2$ соответствующих концентраций с дальнейшим их термическим разложением в токе водорода с таким расчётом, чтобы соотношение металлов для бинарных систем составило 25%:75%, 50%:50%, 75%:25%.

**Определение размеров наночастиц**

Размеры и форма наночастиц оценивались по фотографиям, полученным при помощи просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе JEOLJEM-1011, в программе Nano Measurer 1.2. Размеры частиц составили 6÷11 нм.

**Экспериментальная часть**

Реакция ($H_2+D_2 \leftrightarrow 2HD$) проведена в статических условиях без циркуляции газа, при давлении реакционной смеси 0,5 Торр в широком интервале температур от 77 до 500 К. Кинетики реакции обработаны по уравнению первого порядка для определения константы скорости реакции, из которой рассчитаны значения удельной каталитической активности. Площадь активной поверхности рассчитана по адсорбции водорода.

**Обсуждение результатов**

В первую очередь отметим, что наночастицы меди (d=6-10 нм) оказались неактивными в реакции дейтеро-водородного обмена [1]. В отличие от меди наночастицы золота активны в этой реакции, но имеют ярко выраженный размерный эффект [2]. Бинарные наносистемы $Au_nCu_m$ при том же размере частиц показали более высокую активность, чем монометаллические золотые частицы. Наблюдался синергетный эффект в реакции дейтеро-водородного обмена, который зависит от соотношения металлов Au:Cu в системе (рис. 1).

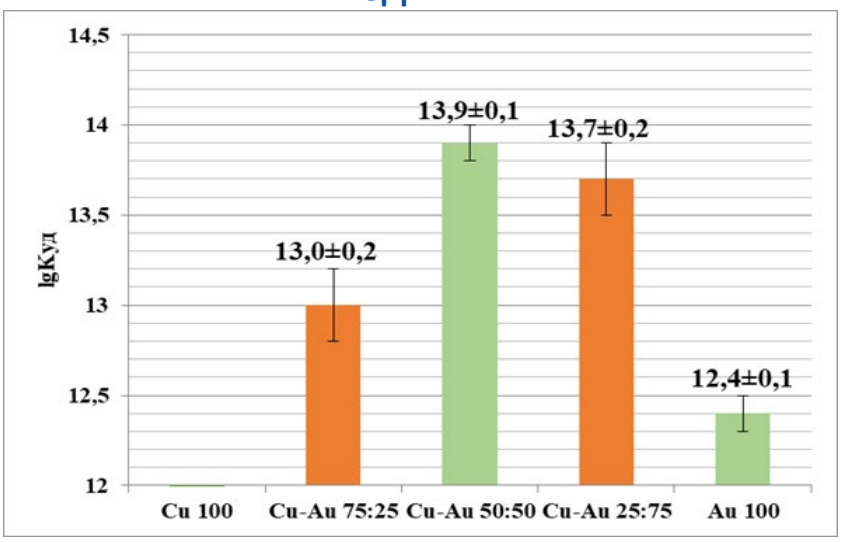



*Рис. 1. Удельная каталитическая активность исследованных образцов в реакции дейтеро-водородного обмена при 77 К.*

По нашему мнению, определяющим каталитические свойства в биметаллических системах является лигандный эффект. В бичастице происходит перенос заряда благодаря разной электроотрицательности атомов, что создает на поверхности частицы области неоднородной электронной плотности. Подобный эффект описан в работе [3]. Неоднородность электронной плотности повышает адсорбционную способность системы и, как следствие, увеличивает каталитическую активность.

Обнаружена высокая стабильность биметаллических систем, несмотря на тенденцию меди к быстрому окислению. Это связано с явлением сегрегации атомов золота на поверхность наночастиц, которые защищают медные атомы от окисления [4,5].

**Литература:**

[1] Boeva O., Antonov A., Zhavoronkova K. // Catalysis Communications. 2021. Vol. 148, P. 106173- 106181.
[2] Abkhalimov E.V., Solovov R.D., Ershov B.G., Boeva O.A., Odintzov A.A., Zhavoronkova K.N. // Catalysis Communications. 2020. Vol. 133, P. 105840-105844.
[3] Bonmatí E., Casanovas A., Angurell I., Llorca J. // Topics in Catalysis. 2014. Vol. 58, № 2-3. P. 77–84.
[4] [5] Li J., Wang G., Zhou G. // Surface Science. 2016. Vol. 649. P. 39-45.
[5] Mroz S., Krupski A.R. // Vacuum. 2000. Vol. 60. P. 307-313.

## ЗД-I-12

# Орто-пара и пара-орто конверсия водорода на наночастицах $Au_nCu_m$

Боева О.А, Кудинова Е.С., Жаворонкова К.Н., Антонов А.Ю.
*РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*
*kateosmos@gmail.com*

Обнаружен синергетный эффект в каталитических свойствах бинарных наночастиц $Au_nCu_m$ в реакции орто-пара конверсии протия по сравнению с монометаллическими наночастицами. Результаты свидетельствуют о наличии электронного взаимодействия между компонентами бинарной Au-Cu системы (лигандный эффект).

Установлено наличие магнитных свойств у наночастиц $Au_n$-$Cu_m$ при низких температурах.

Показано, что для повышения каталитической активности и стабильности бичастиц достаточно добавки к меди 25% золота.

**Методика синтеза образцов**

Объектами исследования являются моно- и бичастицы металлов IБ-группы (меди и золота), нанесённые на носитель γ-$Al_2O_3$ (марки «трилистник»).

Методика синтеза заключается в получении наночастиц на носителе методом термического разложения солей металлов в токе водорода. В качестве прекурсоров использованы растворы солей золота $AuCl_3$ и меди $CuCl_2$. Количество солей взято с таким расчётом, чтобы атомное отношение металлов составляло Au:Cu = 25% : 75%, 50% : 50% и 25% : 75%.

**Определение размеров наночастиц**

Размеры и форма наночастиц определены методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе JEOLJEM-1011. ПЭМ-изображения обработаны с использованием программы Nano Measurer 1.2.

**Экспериментальная часть**

Реакции исследованы в широком диапазоне от 77 до 500 К в статических условиях без циркуляции газа при давлении реакционной смеси 0.5 Торр. При таком давлении исключено влияние диффузии, и можно наблюдать истинные кинетические зависимости. Схема установки и принцип анализа газовой фазы описаны в статье [1]. Кинетики реакций обработаны в соответствии с уравнением первого порядка для нахождения константы скорости, из значения которой рассчитана удельная каталитическая активность системы $К_{уд}$ [молекул·$с^{-1}$·$см^{-2}$].

**Обсуждение результатов**

Бинарные наносистемы показали более высокую каталитическую активность, нежели монометаллические, во всём интервале температур (рис. 1), что указывает на синергетный эффект при сочетании меди и золота в наноструктурированной системе. Эффект объяснён электронным взаимодействием между компонентами бинарной Au-Cu системы при близком значении размеров наночастиц, аналогично результатам работ [2-4]. Учитывая сегрегацию атомов золота в подобных системах [5, 6], электронная плотность смещается от атомов меди к поверхностным атомам золота, как более электроотрицательному металлу, что

способствует увеличению количества адсорбированного водорода в форме $H_2^{\delta+}$, который принимает участие в низкотемпературной реакции орто-пара конверсии по физическому магнитному механизму.

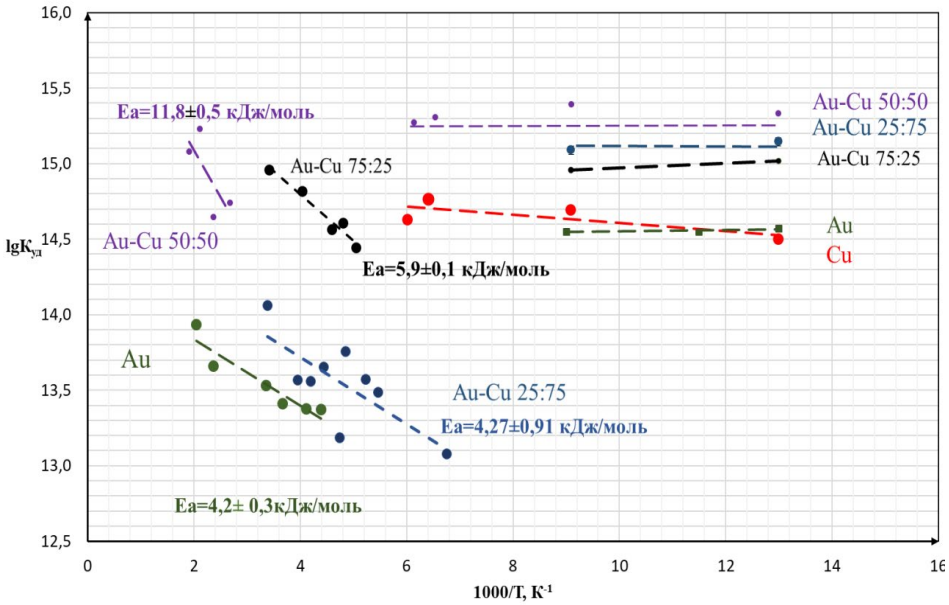



*Рис.1. Зависимость удельной каталитической активности образцов в реакциях о-п и п-о конверсии протия (в аррениусовых координатах)*

**Литература:**

[1] Sergeev M.O., Revina A.A., Zavoronkova K.N., Boeva O.A. Catalytic properties of monometallic and bimetallic palladium and rhodium nanoparticles obtained in reverse micellar systems // Nanotechnol. Rev. 2014. 3(5), 515–525.
[2] Rout L., Kumar A., Dhaka R. S., Reddy G. N., Giri S., Dash P. // Applied Catalysis A: General. 2017. Vol. 538. P. 107–122.
[3] Bonmatí E., Casanovas A., Angurell I., Llorca J. // Topics in Catalysis. 2014. Vol. 58, № 2-3. P. 77–84.
[4] Reyes-Nava J.A., Rodríguez-López J.L., Pal. U. // Physical Review. 2009. Vol.80. P. 161412-1-4.
[5] McDavid J., Fain S. Segregation at Cu-Au alloy surfaces. // Surface Science. 1975. Vol.52, №1. P.161–173.
[6] Wilson N. T., Johnston R. L. A theoretical study of atom ordering in copper–gold nanoalloy clusters. // Material Chemistry. 2002. Vol.12, №10. P. 2913–2922.

# ЗД-I-13
# Разработка научных основ технологии производства формованных носителей с использованием термостойких материалов

Кунин А.В.
*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
*kunin_alexei@mail.ru*

Гетерогенно-каталитические процессы получили широкое распространение для проведения большого количества реакций в различных химических производствах и очистки газовых выбросов от вредных веществ. Основным промышленным способом получения водородсодержащих промышленных газов является процесс каталитической конверсии природного газа. Особой спецификой каталитической конверсии углеводородов является высокая температура ведения процесса, обусловленная термодинамическими причинами. Такого рода процессы рекомендуется классифицировать отдельно как высокотемпературные каталитические и отличать от тех каталитических процессов, которые проводятся при высоких температурах лишь в связи с отсутствием достаточно активных катализаторов.

Жесткий режим работы катализаторов конверсии углеводородов предъявляет особые требования к термостойкости и механической прочности, активности и селективности контактов. Форма гранул должна обеспечивать максимально возможное значение геометрической поверхности и, в то же время, низкое гидравлическое сопротивление слоя загрузки. В этой связи весьма актуальным представляется вопрос получения носителей сложной геометрической конфигурации (например, гранул со сквозными отверстиями количеством 5-7 и более) на основе материалов, обладающих высокой устойчивостью к перегревам и резким термическим ударам.

Традиционно никельсодержащие катализаторы высокотемпературной конверсии углеводородов готовятся либо таблетированием механической смеси глинозема и оксида никеля (при этом количество активного компонента в катализаторе может достигать 20 мас.% и более), либо пропиткой сформованных или таблетированных глинозем-содержащих носителей растворами нитратов никеля и алюминия (при этом количество активного компонента в катализаторе достигает 10-12 мас.%). В зависимости от марки катализатора в его состав могут вводиться различные промотирующие добавки, такие как оксиды кальция, титана, магния, марганца и др.

Перспективным направлением совершенствования катализаторов высокотемпературной конверсии природного газа является подбор материала носителя, который способствовал бы стабильной работе катализатора при температурах от 800 до 1200 $^{o}$C. К соединениям такого рода, в первую очередь, следует отнести оксид алюминия, титанат алюминия и кордиерит, коэффициенты линейного термического расширения которых лежат в пределах $10^{-6} – 8 \cdot 10^{-6}$ град$^{-1}$.

В качестве сырья для синтеза кордиерита использовали широкий набор смесей компонентов, содержащих Si, Al и Mg. Условно их можно разделить на три группы: оксиды ($Al_2O_3$, MgO, $SiO_2$); гидроксиды ($Al(OH)_3$, $SiO_2 \cdot nH_2O$, $Mg(OH)_2$); природные алюмосиликаты

(каолинит, тальк, гидраргиллит). Установлено, что с наибольшей скоростью кордиерит образуется из алюмосиликатной системы, подвергнутой предварительной совместной активации компонентов. В этом случае степень превращения в 2...3 раза выше, чем при использовании гидроксидов. Очевидно это вызвано тем, что при использовании алюмосиликатов алюминий, магний и кремний находятся уже в связанном состоянии, что, естественно, требует меньше затрат энергии и времени на диффузию реагентов и перестройку кристаллической структуры. Ускорение топохимической реакции и повышение степени превращения после совместного диспергирования связано с тем, что происходит перемешивание компонентов на кластерном уровне, и образуются структуры-предшественники кордиерита.

Титанат алюминия получали путём термической обработки при 1200-1400 °С предварительно активированных систем, состоящих из оксидов и гидроксидов титана и алюминия, взятых в стехиометрическом соотношении. Показано, что совместное диспергирование исходных компонентов более выгодно, чем раздельное, так как время синтеза в этом случае сокращается. Установлено, что при совместном измельчении прекурсоров какой-либо новой кристаллографической фазы не образуется. Введение 5 мас.% оксида магния в качестве стабилизирующей добавки оказывает положительное влияние на синтез титаната алюминия, предотвращая инконгруентное плавление материала. Система $TiO_2$–$Al(OH)_3$–оксид магния практически полностью переходит в титанат в течение 2 часов при 1200 °С, тогда как без введения добавки даже после 4 часов прокаливания $Al_2TiO_5$ практически не образуется. Отмечено, что при использовании оксида алюминия степень превращения титаната меньше, чем в случае с гидраргиллитом при одном и том же времени термической обработки.

Из синтезированных термостойких материалов получали носители катализаторов конверсии природного газа. Для этого кордиерит или титанат алюминия подвергали диспергированию с использованием в качестве временной технологической связки сухого поливинилового спирта в количестве 5...7 мас.%. Далее система затворялась водой до достижения оптимальной формовочной влажности. Носители получали метом экструзионного формования. После сушки носитель прокаливали при температуре 1200 °С и пропитывали раствором нитратов никеля и алюминия до достижения оптимального содержания NiO в катализаторе, составляющего 10-12 мас.%. После каждой пропитки катализатор сушили при 60-80 °С и прокаливали при 450 °С. Полученные катализаторы по активности не уступают промышленным образцам, а по термостойкости превосходят их.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0010).

## ЗД-I-14
# Оксидные покрытия с вольфраматами переходных металлов как катализаторы и фотокатализаторы

Лукиянчук И.В.[1], Васильева М.С.[1,2], Черных И.В.[1], Тарханова И.Г.[3]
*1 – Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия*
*2 – Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия*
*3 – Московский государственный университет, Москва, Россия*
*lukiyanchuk@ich.dvo.ru*

Вольфраматы переходных металлов известны своими каталитическими и фотокаталитическими свойствами [1, 2]. Однако в ряде процессов не всегда удобно пользоваться дисперсными катализаторами. Закрепление каталитически активных веществ на поверхности оксидных покрытий на металлических носителях позволит избежать последующего отделения катализатора в конце технологического цикла и повторно их использовать. Композиты $Ti/TiO_2/MWO_4$ и $Al/Al_2O_3/MWO_4$ могут быть получены методом плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО), суть которого заключается в электрохимическом окислении вентильных металлов под действием искровых и микродуговых разрядов, возникающих на их поверхности при высоких анодных или анодно-катодных потенциалах [3].

Для получения таких композитов методом ПЭО мы разработали два типа электролитов. Электролиты I содержали подкисленный раствор вольфрамата натрия (pH<7), в который вводили водорастворимую соль переходного металла [4]. Слабощелочные электролиты II содержали фосфат и вольфрамат натрия с добавлением комплексов переходных металлов с ЭДТА. Полученные композиты были испытаны в реакциях окисления CO, пероксидного окисления тиофена и его производных, фотокаталитического разложения красителей под действием УФ и видимого света.

Природа как переходного металла в составе вольфрамата, так и металла подложки влияет на активность композитов. Полученные в электролитах II композиты $Al/Al_2O_3/CuWO_4$ и $Ti/TiO_2/CoWO_4$ не активны в окислении CO, в то время как $Al/Al_2O_3/CoWO_4$ – высокотемпературные катализаторы окисления CO кислородом воздуха, рис. 1.

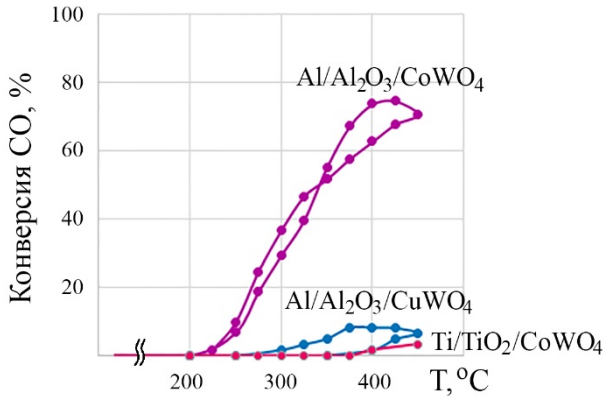



*Рис. 1. Температурные зависимости конверсии CO для композитов металл/ПЭО-слой. Условия реакции: 5% CO+воздух, скорость потока исходной реакционной смеси 50 мл/мин, геометрическая поверхность образца 20 см²*

## ЗД-I-14

В реакции пероксидного обессеривания тиофена заметную активность проявили композиты $Ti/TiO_2/ZnWO_4$, которые оказались более активными по сравнению с $Ti/TiO_2/MnWO_4$ [4]., рис. 2.

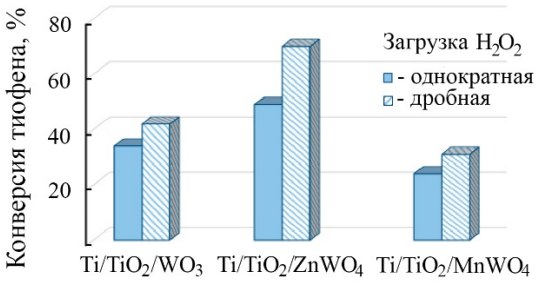



*Рис. 2. Конверсия тиофена на катализаторах Металл/ПЭО-слой в условиях однократной и дробной загрузки $H_2O_2$. Условия реакции: 60 ℃, 0.1 г катализатора, 0.4 мл 50 % $H_2O_2$, длительность - 4 ч*

Ряд полученных на титане ПЭО-покрытий, содержащих вольфраматы переходных металлов, обладают фотоактивностью под действием УФ и видимого света. Согласно каталитической активности в реакции фотокаталитического разложения красителя метилового оранжевого (МО) в присутствии 10 ммоль/л $H_2O_2$ композиты можно расположить в ряд: $Ti/TiO_2/CoWO_4 > Ti/TiO_2/CuWO_4 > Ti/TiO_2/NiWO_4$, рис. 3.

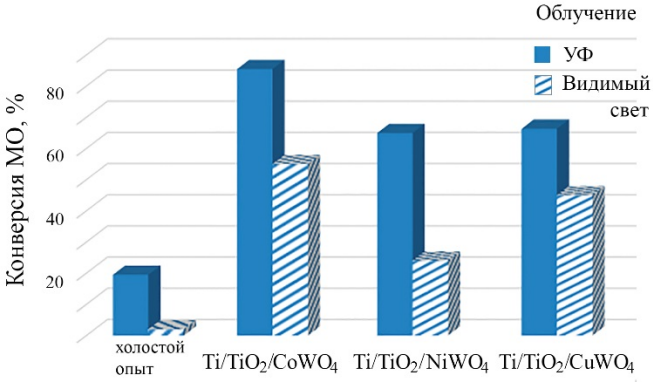



*Рис. 3. Конверсия МО 10 мг/л (pH 6.8) в присутствии 10 ммоль/л $H_2O_2$ в условиях облучения УФ- и видимым светом в течение 180 мин.*

Таким образом, показана перспективность применения метода ПЭО для получения каталитически и фотокаталитически активных вольфраматов переходных металлов, закрепленных на поверхности металлического носителя.

**Благодарности:** Работа выполнена в рамках госзадания Института химии ДВО РАН, тема № 0265-2019-0001.

**Литература:**

[1] Hori H., Takase M., Takashima M., et al. // Catal. Today. 2018. V. 300. P. 99–111.
[2] Waimbo M., Anduwan G., Renagi O., et al. // J. Photochem. Photobiol. B-Biol. 2020. V. 204. P. 111781.
[3] Руднев В.с. // Защита металлов. 2008. Т. 44. № 3. С. 283-292.
[4] Bryzhin A.A., Tarkhanova I.G., Gantman M.G. et al. // Surf. Coat. Technol. 2020. V. 393. P. 125746.

## ЗД-I-15
# Квантовохимические расчеты некоторых термодинамических свойств соединений никеля и кремния

Макрушин Н.А.[1], Королева Е.А.[2], Гартман В.Л.[1], Дульнев А.В.[1]
*1 – ООО «НИАП - КАТАЛИЗАТОР», Новомосковск, Тульская область, Россия*
*2 – Новомосковский институт РХТУ им. Д.И. Менделеева, Новомосковск, Тульская область, Россия*
*nmakrushin@gmail.com*

Промышленное получение водорода и водородсодержащих газов в настоящее время преимущественно осуществляется при помощи каталитического процесса конверсии природного газа. Наибольшей каталитической активностью в указанном процессе обладают никелевые катализаторы, содержание металла в которых колеблется от 3 до 40 % мас. Они достаточно надежны в эксплуатации и срок их службы, обычно, составляет несколько лет, если катализаторы не подвергаются процессу дезактивации.

Описанный в [1] случай дезактивации катализатора процесса вторичного риформинга предположительно, соединениями кремния, содержащимися в футеровочных материалах шахтного конвертора, [2] остался до сегодняшнего дня открытым. Причиной этого явилось отсутствие термодинамических характеристик для ряда соединений, образование которых в описанной ситуации было возможно и которые могли явиться причиной отравления катализатора. Прежде всего это относится к соединениям кремния, наличие которых в системе недопустимо [2].

Известно, что никель взаимодействует с кремнием образуя силициды [3,4]. Они могут явиться основой образования на поверхности гранул никелевого катализатора инконгруентно плавящихся в интервале температур 1000–1290°C соединений $Ni_xSi_y$, являющихся источником образования парообразного никеля или его соединений с кремнием, уносимых с поверхности гранул катализатора при высоких температурах. Учитывая условия протекания процесса вторичного риформинга поведение указанных силицидов, может быть, полностью описано только при наличии их термодинамических характеристик, что позволило бы произвести различные термодинамические расчеты наиболее вероятно протекающих при этом процессов в слое катализатора.

С целью получения необходимой информации в работе проведено квантовохимическое моделирование структур силицидов никеля $Ni_xSi_y$ как на основе метода Хартри-Фока (PM3, HF/6-31G**), так и в рамках теории функционала плотности (функционал PBE). Установлено, что геометрические параметры молекул изученных соединений наиболее удовлетворительно передаются в рамках функционала PBE и полуэмпирического метода PM3.

Полученные результаты расчетов подтверждают тот факт, что при увеличении количества атомов кремния в силицидах наблюдается переход от одномерных к двухмерным и трехмерным образованиям из атомов кремния. Это соответствует ранее полученным результатам [5]. Низшие силициды имеют металлические структуры, при этом атомы кремния изолированы атомами никеля. Конфигурации и электронная структура кластеров $Si_xNi$

(x = 1-14) показывают, что атом Ni предпочитает занимать место на поверхности при n <9, а для кластеров с x ≥ 9 атом Ni начинает инкапсулироваться в ячейке. Наличие в системе атома Ni повышает стабильность кластеров кремния.

Для рассчитанных структур силицидов по методике [6] определены их термодинамические свойства как в рамках метода Хартри-Фока, так и теории функционала плотности. Полученные результаты находятся в соответствии с экспериментальными данными, представленными в [1]. Были также рассчитаны значения энергии активации для простейших силицидов никеля: NiSi, $Ni_2Si$, $NiSi_2$ и $Ni_3Si$. Проведено сравнение полученных результатов с литературными данными. Показано, что характер изменения энергии активации соответствует протеканию процесса фазообразования в слоистых структурах силицидов.

Представляет интерес тот факт, что в рассматриваемой системе на первом этапе образуется простейший силицид $Ni_2Si$, который далее может переходить при повышении температуры в силицид с более высоким содержанием металла ($Ni_3Si$). Это может быть основной причиной высокотемпературного уноса никеля газовым потоком из катализатора. При понижении температуры наблюдается переход в силицид с более низким содержанием металла (NiSi, $NiSi_2$).

Полученные результаты подтверждают возможность образования на поверхности гранул никелевого катализатора силицидов состава $Ni_xSi_y$, способных оказывать существенное влияние на его активность.

**Литература:**

[1] Ещенко Л.С., Гаврилюк А.Н. О причинах дезактивации никелевого катализатора конверсии метана в процессе его эксплуатации. // Труды БГТУ. Химия и технология неорганических веществ. – 2014. № 3. С. 10-13.
[2] Вакк Э.В., Шуклин Г.В., Лейтес И.Л. Получение технологического газа для производства аммиака, метанола, водорода и высших углеводородов. - М., 2011. – 480 с.
[3] Реми Г. Курс неорганической химии. М.: Издательство ИЛ, 1966. 833 с.
[4] Соколовская Е.М., Гузей Л.С. Металлохимия. М.: Московский университет, 1986. 264 с.
[5] Jing Wang, Qing-Min Ma, Zun Xie, Ying Liu, You-Cheng Li. From Si*n*Ni to Ni@Si*n*: An investigation of configurations and electronic structure. // Physical Rewiew B **76**, 035406, 2007, p.1 – 8.
[6] Вишняков А.В., Кизим Н.Ф. Физическая химия. Тула: Аквариус, 2014. – с.639.

# ЗД-I-16
# Превращение этилбензола в стирол в присутствии $CO_2$

Мамедова М.Т., Абасов С.И., Тагиев Д.Б., Зарбалиев Р.Р., Худиев А.Т., Насибова А.Р.
*Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева*
*НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан*
*memmedova-melahet@mail.ru*

Интенсификация процесса получения стирола из этилбензола, с пониженными энергетическими и материальными затратами, является актуальной проблемой нефтехимии. Окислительное дегидрирование этилбензола в стирол путём окисления водорода, выделяемого в этом процессе, является одним из возможных путей решения возникших проблем, так как при этом происходит, как эффективный сдвиг реакции в сторону образования стирола, так и обеспечение энергетических затрат реакции. В связи с этим идет интенсивный поиск оксидантов для каталитического окисления ЭБ в Ст. В числе таких оксидантов находятся такие соединения как $O_2$, $SO_2$, $N_2O$, $CO_2$, $CO_2$, как мягкий окислитель является объектом все более расширяющихся исследований.

Настоящая работа посвящена исследованию этилбензола в стирол в присутствии $CO_2$ на алюмохромовом катализаторе.

В таблице представлено влияние $CO_2$ на превращения этилбензола в стирол на алюмохромовом катализаторе. Как видно из данных таблицы, проведение процесса превращения этилбензола в стирол в присутствии $CO_2$ приводит к заметному повышению конверсии этилбензола и при этом селективность по стиролу повышается почти на 12% (таблица 1).

Таблица 1. Влияние $CO_2$ на конверсию этилбензола и состав образующихся углеводородных продуктов

Катализатор – 1.5% $Cu/Al_2O_3{\cdot}Cr_2O_3$ + 15% $K_2CO_3$; τ = 2 ч, T = $600^0$C

| Окислитель | Объемная скорость этилбензола, $ч^{-1}$ | Конверсия этилбензола, % | Селективность. по Ст, % | Углеводородные продукты, % | | | | Углеродистые отложения,* мас% |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | $CH_4$ | $C_2$ | $C_6H_6$ | $C_7H_8$ | |
| Азот | 0.5 | 28 | 80 | 0.9 | 2.0 | 5.0 | 3.5 | 0.83 |
| $CO_2$ | 2.0 | 65 | 92 | 0.3 | 0.7 | 2.2 | 2.8 | 0.88 |

*- Накопления углеродистых отложений (УО) на катализаторе в течение 1 ч.

Было исследовано также влияние мольного соотношения $CO_2$ : ЭБ на конверсию ЭБ и селективность по стиролу на 1.5% $Cu/Al_2O_3{\cdot}Cr_2O_3$ + 15% $K_2CO_3$ (рис. 1). Как видно из рис.1, с ростом соотношения $CO_2$ : ЭБ до 5 , конверсия ЭБ повышается примерно в 2.8 раза, достигая 65%. Дальнейшие повышение этого соотношения приводит к понижению конверсии ЭБ, а селективность при этом почти не меняется. Таким образом, оптимальным значением соотношения $CO_2$ : ЭБ для этого процесса является $CO_2$ : ЭБ = 5 : 1 (моль/моль).

Исследование влияние продолжительности процесса на активность катализатора показывает, что с протеканием процесса конверсии ЭБ и $CO_2$ (при мольном соотношении $CO_2$ : ЭБ = 5 : 1) повышается до 30 мин реакции и после этого почти стабилизируется (рис.2).

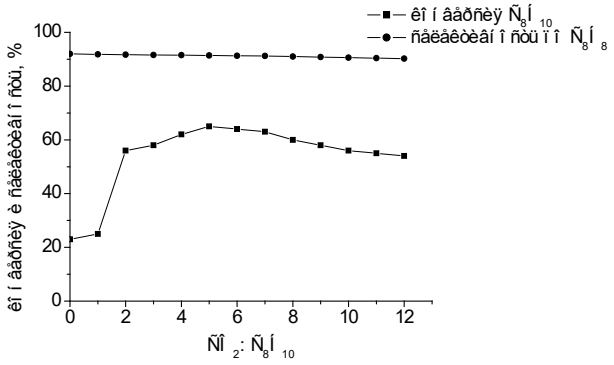



*Рис. 1. Влияние мольного соотношения $CO_2$ : ЭБ на окислительное дегидрирования ЭБ в стирол.*

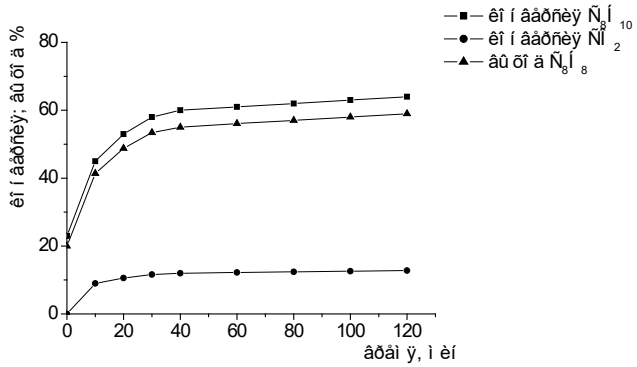



*Рис. 2. Зависимость конверсии ЭБ и $CO_2$ от времени реакции.*

Было также изучена зависимость выхода продуктов реакции - CO и $H_2$ от продолжительности процесса. Полученные данные представлены на рис.3. Как видно из кривых этого рисунка, с протеканием процесса окислительного дегидрирования ЭБ в стирол, выход CO и $H_2$ повышаются. При этом выход CO в 2.7 раза больше чем выход $H_2$. Эти результаты показывают расходование образованной в процессе $H_2$.

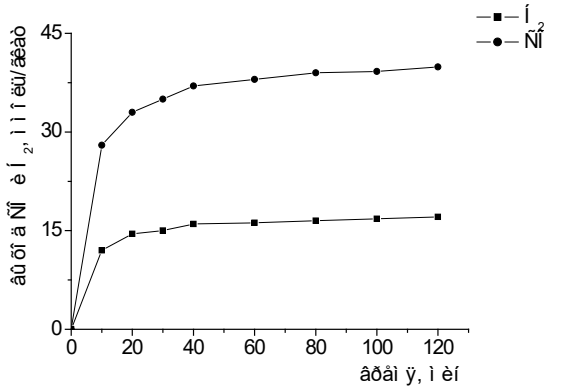



*Рис. 3. Изменение выхода CO и $H_2$ в зависимости от времени реакции.*

На основе полученных данных можно предположить, что превращение этилбензола в стирол в присутствии $CO_2$ на алюмохромовом катализаторе, протекает двухступенчато:

$$C_6H_5CH_2\text{-}CH_3 \rightleftharpoons C_6H_5CH{=}CH_2 + H_2$$

$$H_2 + CO_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$$

## ЗД-I-17

# Совместное превращение газообразных алканов и прямогонного бензина на композиционном катализаторе Co/ZSM -5/$SO_4^{2-}$/$ZrO_2$

Абасов С. И., Агаева С.Б., Тагиев Д.Б., Мамедова М.Т., Искендерова А.А., Иманова А.А., Исаева Е.С., Насирова Ф.М.

*Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан*

*memmedova-melahet@mail.ru*

В настоящем сообщении представлены результаты исследований совместного превращения пропан-бутановой фракции (ПБФ) и прямогонного бензина в условиях низкотемпературного контактирования с композиционным каталитическим системам 0.5%Co/HZSM -5/2%$SO_4^{2-}$/$ZrO_2$ (КК).

Каталитические превращения реактантов изучали в установке проточного типа, снабжённого кварцевым реактором. Превращение ПГБ, ПБФ и их смеси проводили при атмосферном давлении, в интервале температур 140-200$^0$. Подачу реактантов: ПГБ с массовой объёмной скоростью 2,5 ч$^{-1}$ и ПБФ с газовой объёмной скоростью 275 ч$^{-1}$, осуществляли в среде водорода при мольном соотношении $H_2$/CH=2. При изучении влияния водородный среды на превращение смеси ПГБ : ПБФ соотношение $H_2$/CH изменяли в пределах 2:4.

Контактирование смеси ПГБ : ПБФ с синтезированным КК при 160-200$^0$C приводит к существенному изменению распределения парафинов, содержащихся в исходной смеси, при достаточно стабильном функционировании использованных КК, а полученные данные полностью воспроизводились после стандартных регенерационных обработок.

Из сопоставления углеводородного состава исходной смеси (реактанта) и катализата (табл.) следует, что контактирование смеси ПГБ : ПБФ с КК приводит к значительному снижению газообразных $C_{4-}$ и высокомолекулярных $C_{8+}$ компонентов смеси. При этом, в катализате наблюдается повышение содержания парафинов $C_5$ - $C_7$. Следовательно, под воздействием высокомолекулярных парафинов $C_{8+}$, способных при этих температурах подвергаться превращениям на КК, малоактивные газообразные парафины ПБФ вовлекаются в процесс образования продуктов с большим числом атомов углерода в цепи ($C_5$ - $C_7$). Учитывая отсутствие в продуктах превращения ПГБ : ПБФ смеси $C_1$ - $C_2$ углеводородов, можно предположить, что образованию $C_5$ - $C_7$ парафинов предшествует образование бимолекулярных интермедиатов с участием $C_{8+}$ и $C_{4-}$ углеводородов и их последующее гидрорасщепление. Дополнительным аргументом, подтверждающим это предположение, может служить результат замены в изучаемом процессе водорода на инертный газ-азот. При прочих равных условиях, в среде азота КК не проявлял активности в изучаемом превращении смеси. Вместе с тем, повторная замена азота на водород приводит к воспроизводимым результатам. Следует также отметить повышенное содержание в продуктах $C_5$-$C_7$ алканов разветвлённого строения. Подобный состав продуктов указывает на скелетную изомеризацию бимолекулярных интермедиатов в процессе их формирования, что является фактором, облегчающим гидрорасщепление промежуточного вещества.

Таким образом, превращение $C_{8+}$ и $C_{4-}$ парафинов, является совокупностью процессов формирования бимолекулярных интермедиатов, их изомеризации и гидрорасщепления, что не исключает и мономолекулярную активацию $C_{8+}$ углеводородов и их участие в подобных превращениях. Вовлечение $C_{4-}$ углеводородов в процесс под воздействием $C_{8+}$, указывает на идентичность исходной активации $C_{8+}$ компонентов в обоих маршрутах. Поэтому, условия

проведения процесса и/или состав КК могут оказывать существенное влияние на превращение подобных парафиновых смесей.

Действительно, из представленных в табл. данных следует, что изменение соотношения $H_2$/CH приводит к изменению состава катализата превращения смеси ПГБ : ПБФ на КК. Увеличение этого соотношения от 2 до 4 способствует возрастанию концентрации $C_5$-$C_6$ парафинов почти на 40% и снижению концентрации $C_7$ компонентов в катализате. Превращение $C_{4-}$ и $C_{8+}$ парафинов зависит от изменения $H_2$/CH. Если с ростом $H_2$/CH участие $C_{4-}$ в процессе образования $C_5$-$C_6$ составляющих катализата заметно возрастает, то участие $C_{8+}$, напротив, снижается. Для объяснения этого факта следует обратить внимание на влияние $H_2$ на превращение ПГБ. В отсутствие газообразных алканов, повышение соотношения $H_2$/CH приводит к росту конверсии как $C_{8+}$, так и $C_7$ компонентов ПГБ на КК с образованием целевых $C_5$-$C_6$ и побочных, газообразных парафинов. С ростом соотношения $H_2$/CH в пределах 1 : 5 происходит монотонное возрастание в катализате газообразных $C_{4-}$ и снижение конверсии $C_{8+}$. Изменение выхода $C_5$ - $C_6$ имеет экстремальный характер с максимумом при $H_2$/CH = 2, а концентрация $C_7$ компонентов в катализате резко снижается с ростом $H_2$/CH до значения равного 2, а затем остаётся практически постоянным. Образование продуктов $C_1$ - $C_4$ и $C_5$ - $C_6$ с высоким содержанием разветвлённых изомеров, указывает на мономолекулярную активацию молекул $C_{8+}$ и их изомеризацию с последующим гидрорасщеплением.

Табл. Влияние водорода на превращение смеси прямогонный бензин : пропан-бутановая фракция (1:1) на катализаторе Co/ZSM -5/$SO_4^{2-}$/$ZrO_2$. $T$=180$^0$C .

| $\frac{H_2}{CH}$ | Реактант, мас% | $C_{4-}$ | *i*-$C_5$ | n$C_5$ | *i*-$C_6$ | n$C_6$ | *i*-$C_7$ | n$C_7$ | $C_{8+}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 47.7 | 4.3 | 4.2 | 3.0 | 2.0 | 10.0 | 3.0 | 25.8 |
| 2 | Время, мин | Состав катализата, мас% | | | | | | | |
| | 15 | 15.7 | 10.7 | 4.0 | 15.7 | 5.7 | 16.4 | 18.9 | 12.9 |
| | 30 | 17.4 | 10.4 | 4.2 | 16.0 | 4.3 | 14.2 | 22.0 | 11.5 |
| | 45 | 17.9 | 10.8 | 4.9 | 15.9 | 6.9 | 14.4 | 17.3 | 11.9 |
| | 60 | 20.2 | 10.3 | 4.6 | 15.4 | 6.0 | 14.5 | 17.7 | 11.3 |
| 4 | 30 | 4.5 | 10.5 | 9.5 | 26.2 | 8.5 | 13.7 | 11.5 | 15.6 |
| | 45 | 4.3 | 11.2 | 8.7 | 26.4 | 8.3 | 14.0 | 11.4 | 157 |
| | 60 | 4.7 | 10.8 | 8.1 | 25.5 | 7.5 | 13.5 | 12.9 | 17.0 |

Парафины $C_7$ также подвержены подобным превращениям. Однако, экстремальный характер изменения $C_5$ - $C_6$ составляющих катализата с ростом соотношения $H_2$/CH указывает на возможность вовлечения $C_7$ компонентов, содержащихся в ПГБ в параллельный процесс с участием $C_{4-}$, т.е. через образование бимолекулярных интермедиатов с этими молекулами. При соотношении $H_2$/CH более 2, наряду с мономолекулярным гидропревращением $C_{8+}$, происходит дисмутация промежуточных веществ, образованных молекулами $C_7$ и $C_{4-}$ по бимолекулярному маршруту. Одним из продуктов подобного превращения могут быть $C_{8+}$ парафины. Появление в катализате подобных молекул могут быть причиной наблюдаемого понижения превращения $C_{8+}$ компонентов ПГБ.

# ЗД-I-18
# Генезис и свойства Ni-катализаторов на основе сложных оксидов для утилизации углекислого газа

Матус Е.В.[1], Сухова О.Б.[1], Керженцев М.А.[1], Li L.[2], Исмагилов З.Р.[1,3]
*1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*
*2 – Институт углехимии КАН, Тайюань, КНР*
*3 – Институт углехимии и химического материаловедения ФИЦ УУХ СО РАН, Кемерово, Россия*
*matus@catalysis.ru*

Для снижения антропогенной нагрузки на окружающую среду и рационального природопользования актуальным является разработка и усовершенствование сорбционных и каталитических технологий утилизации $CO_2$ [1]. Пароуглекислотный риформинг метана – $2CH_4 + CO_2 + H_2O \leftrightarrow 3CO + 5H_2$ – экологически безопасный процесс переработки парниковых газов в синтез-газ, пригодный по своей стехиометрии для производства функциональных химикатов и топлив. При разработке катализаторов для данного процесса важным является стабилизация высокодисперсных структур активного компонента, что обеспечит формирование развитой межфазной металл-оксидной поверхности и устойчивость материала к зауглероживанию. В настоящей работе при синтезе катализаторов использован подход, в основе которого лежит in situ формирование каталитически активных частиц путем активации сложных оксидов в восстановительной или реакционной среде [2, 3]. Целью работы являлось исследование генезиса и свойств Ni-катализаторов на основе сложных оксидов и установление взаимосвязи между физико-химическими и функциональными характеристиками образцов в реакции пароуглекислотного риформинга метана.

Методом сложноэфирных полимерных предшественников проведен синтез сложных оксидов $(Ce_{1-x}M_x)_{0.8}Ni_{0.2}O_y$ (M = La, Mg; x = 0, 0.2, 0.5, 0.8, 1; $1.0 \le y \le 1.8$) при различных условиях прокаливания и активации. Комплексом физико-химических методов исследован генезис катализаторов, их текстурные, структурные, морфологические и окислительно-восстановительные свойства. Изучена активность, стабильность и степень зауглероживания образцов в реакции пароуглекислотного риформинга метана. Реакцию проводили в проточной системе с газохроматографическим анализом реакционной смеси, при 600-850°C и 1 атм, мольном соотношении реагентов $CH_4:CO_2:H_2O:He$ = 1.0/0.81/0.38/2.8 и времени контакта 0.15 с.

Показано, что после прокаливания при температуре 300-500°C в окислительной среде $(Ce_{1-x}M_x)_{0.8}Ni_{0.2}O_y$ представляют собой мезопористые материалы с развитой удельной поверхностью (до 100 $м^2/г$), основная фаза которых – твердый раствор со структурой флюорита и средним размером кристаллитов 4.5±1.0 нм. Дефектность материалов, связанная с наличием кислородных вакансий, возрастает в следующем ряду оксидных матриц Ce-O < Ce-Mg-O < Ce-La-O. Увеличение температуры прокаливания приводит к изменению фазового состава и текстурных характеристик образцов. В ходе восстановительной активации сложных оксидов происходит выход катионов никеля из структуры твердого раствора и образование нанесенных на поверхность оксидной матрицы металлических наночастиц Ni размером

5–15 нм. Температура начала перестройки структуры сложных оксидов определяется химическим составом образца.

Изучено влияние состава катализатора, условий его прокаливания и активации на показатели реакции пароуглекислотного риформинга метана. Определено, что увеличение выхода водорода наблюдается в следующем ряду оксидных матриц Ce-O < Ce-La-O < Ce-Mg-O, при снижении температуры прокаливания и использовании для активации водородсодержащего газа. Проведено сопоставление функциональных свойств и физико-химических характеристик образцов до и после реакции. Выявлен наиболее активный, стабильный и устойчивый к зауглероживанию катализатор $(Ce_{0.5}Mg_{0.5})_{0.8}Ni_{0.2}O_{1.4}$, в присутствии которого выход целевых продуктов при 800$^{o}$C составляет более 90% при конверсии реагентов не менее 85%, что близко к равновесным значениям. Разработанные катализаторы обеспечивают эффективную конверсию углекислого газа в ценные химические продукты.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 20-53-53018.

**Литература:**

[1] Zhao H., Zhao N., Wang Q., Li F., Wang F., Fan S., Matus E.V., Ismagilov Z.R., Li L., Xiao F. // Journal of $CO_2$ Utilization. 2021. V. 44. 101415:1-10.
[2] Kim J.H., Kim J.K., Liu J., Curcio A., Jang J.S., Kim I.D., Ciucci F., Jung W.C. // ACS Nano. 2021. V. 15. P. 81-110.
[3] Матус Е.В., Исмагилов И.З., Ушаков В.А., Никитин А.П., Стонкус О.А., Герасимов Е.Ю., Керженцев М.А., Бхарали П., Исмагилов З.Р. // Журнал структурной химии. 2020. Т. 61. № 7. С. 1143-1152.

# ЗД-I-19
# Способы получения слоистых двойных гидроксидов, содержащих трехзарядные катионы никеля

Нестройная О.В., Рыльцова И.Г., Япрынцев М.Н., Лебедева О.Е.
*Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород, Россия*
*nestroynaya91@gmail.com*

Соединения, содержащие трехвалентный никель, считаются перспективными для применения в качестве катализаторов карбонизации полипропилена [1], гидрокарбоксилирования ацетилена [2], фотокаталитической генерации водорода из воды [3] и электрокаталитического получения биодизельного топлива [4]. Известно, что никель в степени окисления +3 нестабилен, однако трехзарядные катионы никеля могут быть стабилизированы, например, в матрице слоистых двойных гидроксидов [5].

Слоистые двойные гидроксиды (СДГ) – это класс природных и синтетических материалов, представляющих собой сложные гидроксосоли, с общей формулой $[M^{2+}_{1-x}M_x{}^{3+}(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n}\cdot zH_2O$, где $M^{2+}$ и $M^{3+}$ - катионы металлов, а $A^{n-}$ - анионы, находящиеся в межслоевом пространстве. Катионный и анионный состав СДГ может варьироваться в широких пределах, что позволяет получить на их основе широкий спектр материалов различного назначения. В частности, СДГ находят применение в качестве катализаторов и прекурсоров катализаторов.

Настоящая работа посвящена оптимизации методов синтеза СДГ, содержащих трехзарядные катионы никеля. Образцы $Ni^{3+}$-СДГ получали с использованием следующих способов: метод соосаждения при переменном pH (Mg/AlNi25-c), метод соосаждения с последующей микроволновой (Mg/AlNi25-mw) или гидротермальной (Mg/AlNi25-ht) обработками.

Для подробной характеристики полученных материалов использовали комплекс физико-химических методов анализа. По данным рентгенофазового анализа все синтезированные образцы являются однофазными и представляют собой СДГ со структурой гидроталькита (рис.1а) [6]. По данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) образцы представляют собой агрегаты пластинчатых частиц, в том числе и гексагональной формы, характерные для СДГ (рис.1б). В таблице приведены результаты расчета параметров кристаллической решетки по данным РФА, степень замещение катионов алюминия катионами никеля и мольное отношение $M^{2+}/M^{3+}$, рассчитанные по данным энергодисперсионного анализа.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) изучили химическое состояние атомов на поверхности синтезированных СДГ. Известно, что пик при 854,7 эВ соответствует $Ni^{3+}$, а при 856,1 эВ - отвечает $Ni^{2+}$ [7]. На рис.1.в представлены РФЭС спектры уровня 2p для атомов никеля во всех синтезированных образцах и в оксиде двухвалентного никеля NiO. Для всех образцов зафиксировано присутствие двух основных линий (Ni $2p_{1/2}$ и Ni $2p_{3/2}$) и двух сателлитов. Так, в спектрах для СДГ зафиксирован основной

пик, соответствующий Ni $2p_{3/2}$ с максимумом при 854,4/854,3/854,1 эВ и отвечающий ему сателлит при 860,4/860,1/859,8 эВ. В то же время максимум Ni $2p_{3/2}$ для оксида никеля отмечен при 856,8 эВ, а сателлит при 862,1 эВ, что хорошо согласуется со значением энергии связи для $Ni^{2+}$. Таким образом, в синтезированных образцах никельсодержащих СДГ и оксиде NiO катионы никеля находится в разных валентных состояниях.

Таблица. Результаты РФА и элементного анализа

| Образец | Атомные доли катионов$^{+}$ | | | Степень замещения $Al^{3+}$ на $Ni^{3+}$, % | $M^{2+}/M^{3+}$ | c, Å | *a*, Å |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $Mg^{2+}$ | $Al^{3+}$ | $Ni^{3+}$ | | | | |
| Mg/AlNi-25-c | 1,224 | 0,325 | 0,124 | 27,6 | 2,72 | 24,07 | 3,082 |
| Mg/AlNi-25-ht | 1,235 | 0,333 | 0,121 | 26,6 | 2,72 | 23,77 | 3,073 |
| Mg/AlNi-25-mw | 1,201 | 0,329 | 0,134 | 28,9 | 2,61 | 24,03 | 3,079 |

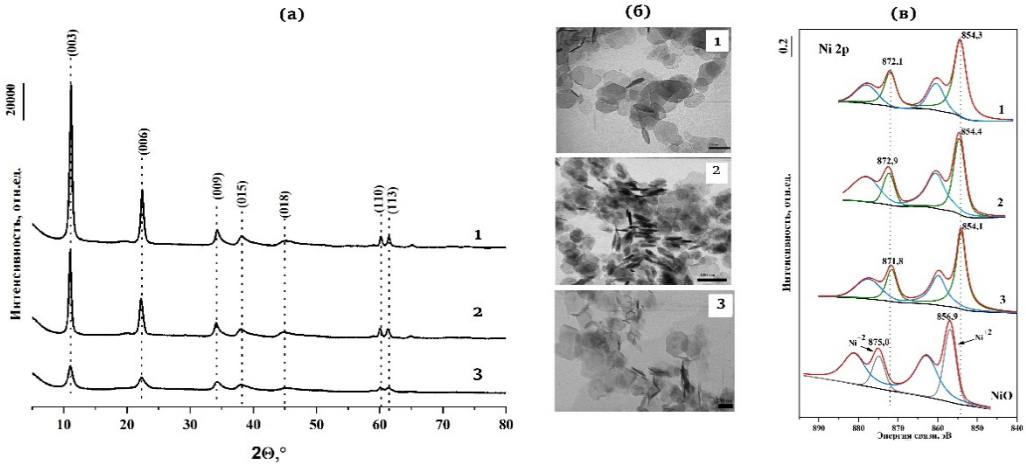



*Рис.1. а-порошковые рентгеновские дифрактограммы, б- микрофотографии ПЭМ, в-РФЭС спектры Ni2p образцов: 1- Mg/AlNi25-ht, 2- Mg/AlNi25-c, 3- Mg/AlNi25-mw, 4-NiO*

Сделано заключение, что все три апробированных способа позволяют получить слоистые двойные гидроксиды. Хорошо окристаллизованный СДГ, содержащий трехзарядные катионы никеля в структуре бруситоподобных слоев, был получен как соосаждением при атмосферном давлении и комнатной температуре, так и с последующей обработкой в гидротермальных условиях. Микроволновая обработка приводит к снижению степени кристалличности полученных СДГ.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке DAAD и Минобрнауки РФ, № проекта 4.13478.2019/13.2

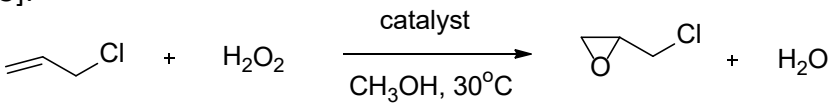
**Литература:**

[1] Gong J., Liu J., Wan D., Chen X. // Applied Catalysis A: General. 2012. V.449. pp. 112–120.
[2] Lin T.J., Meng X., Shi L. // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2015. V.396. pp.77–83.
[3] Sayed M.E., Abukhadra M.R., Salam M.A, Yakout S.M., Aziz I.M. // Energy. 2019. V.187. pp.115943.
[4] Sarno M., Ponticorvo E., Scarpa D. // Materials Today: Proceedings. 2020. V.20. pp.69-73.
[5] Ryltsova I.G., Nestroinaya O.V., Lebedeva O.E., Schroeter F., Roessner F. // Journal of Solid State Chemistry. 2018. V.265. pp. 332–338.
[6] Cavani F., Trifirò F., Vaccari A. // Catalysis Today. 1991. V.11. pp. 173–301.
[7] Liang H., Lin J., Jia H., Chen S., Qi J. // Journal of Materials Chemistry A. 2018. V.6. pp. 15040–15046.

# ЗД-I-20
# Кинетика и механизм процесса эпоксидирования алкенов пероксидом водорода на титансиликалите марки TS-1

Пастухова Ж.Ю., Брук Л.Г.
*Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова РТУ МИРЭА, Москва, Россия*
*pastuhova@mirea.ru*

Наиболее эффективным и предпочтительным с экологической и технологической точки зрения является способ получения эпоксидов (в частности эпихлоргидрина) окислением алкенов пероксидом водорода при использовании в качестве катализатора титансодержащего цеолита марки TS-1, как наиболее эффективного и перспективного катализатора [1-3].




Среди рассмотренных нами исследований практически отсутствуют системные кинетические работы, направленные на изучение механизма [2-5]. Целью настоящего исследования явилась попытка получить информацию о механизме участия алкена в процессе его эпоксидирования пероксидом водорода на катализаторе TS-1 на основе рассмотрения достаточно широкого множества гипотетических механизмов и проведения их дискриминации с использованием результатов целенаправленного кинетического эксперимента [6].

Результаты проведенного кинетического исследования позволяют в первом приближении заключить следующее: необходимым условием адекватного описания кинетических зависимостей процесса эпоксидирования является учёт торможения скорости процесса образующимся продуктом (эпихлоргидрином). Установлено, что как механизм типа Или-Ридела, так и механизм типа Ленгмюра-Хиншельвуда позволяют описать кинетические данные в пределах погрешности эксперимента (Рис. 1-2).

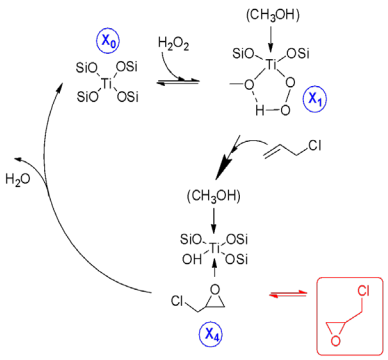



*Рис. 1. Схема процесса эпоксидирования аллилхлорида на TS-1 на основании механизма Или-Ридела.*

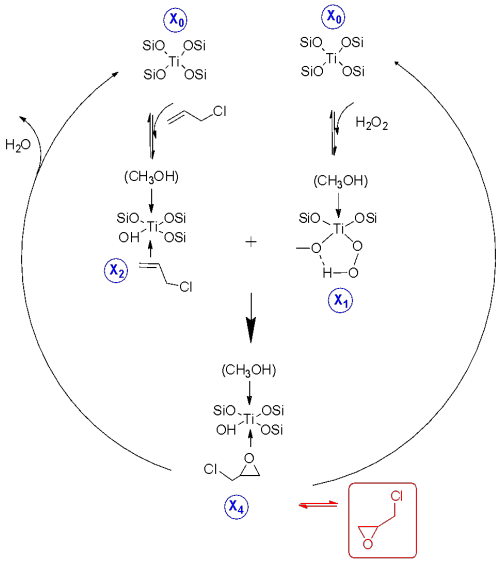



*Рис. 2. Схема процесса эпоксидирования аллилхлорида на TS-1 на основании механизма Ленгмюра-Хиншельвуда.*

## ЗД-I-20

Для дальнейшей дискриминации гипотетических механизмов необходимы некинетические данные о структурах интермедиатов.

**Литература:**

[1] Bordiga S., Coluccia S., Lamberti C., Marchese L., Zecchina A., Boscherini F., Buffa F., Genoni F., Leofanti G., Petrini G., Vlaic G.// J. Phys. Chem. 1994. V.98. P.4125.
[2 ]Liu X., Wang X., Guo X., Li G.// Catal. Today. 2004. V.93-95. P. 505-509.
[3] Guo Q., Sun K., Feng Z., Li G., Guo M., Fan F., Li C.// Chem. Eur. J. 2012. № 18. №43 P.13854.
[4] Salavati H., Teimouri A.// Int. J. Electrochem. Sci. 2017. V.12. P.7829.
[5] Пастухова Ж.Ю., Насыбулин Ф.Д., Сулимов А.В., Флид В.Р., Брук Л.Г.// Тонкие химические технологии. 2016. Т.11. №4. С.26.
[6] Темкин О.Н., Брук Л.Г., Зейгарник А.В.// Кинетика и катализ. 1993. Т.34. С.445.

## ЗД-I-21

# Идентификация фенилметилена при кислотно-катализируемом превращении эпоксида стирола в спиртово-водном растворе в присутствии пиридина и пероксида водорода

Петров Л.В., Психа Б.Л., Спирин М.Г., Соляников В.М.
*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*
*plv@icp.ac.ru*

Получено новое доказательство адекватности природы интермедиатов–разрушителей гидропероксидных соединений в анаэробных условиях полярных растворов фенилоксирано-кислотных систем и генерируемых такими системами карбенов, быстро реагирующих с молекулярным кислородом [1]. Система эпоксид стирола (ЭС) – п-толуолсульфокислота (ТСК) – пиридин (Ру) в спиртовой среде БУХ (трет-бутанол + хлорбензол, 9:1, об.) исследована модифицированным методом «техники пиридиновой пробы» при добавлении воды и водного раствора пероксида водорода в инертной и кислородной атмосферах. Вид УФ-спектров (Ar), осложненный фоновым поглощением продуктов расходования ЭС, улучшается при вычитании из них величин абсорбции, полученных при применении в растворе альтернативных пиридину химических ловушек ($O_2$) [2]. Для идентификации пиридиниевого илида фенилметилена в отсутствие молекулярного кислорода использована конкурирующая с Ру реакция фенилметилена с пероксидом водорода. Спектрофотометрически показано, что в атмосфере аргона при 343К в присутствии сопоставимых количеств $H_2O_2$, $H_2O$ и Ру, пиридиниевый илид фенилметилена не накапливается. Напротив, полученные в атмосфере аргона разностные спектры систем, одна из которых содержала ЭС, ТСК, Ру, а другая те же компоненты и пероксид водорода, имели четко выраженные характерные полосы илида с максимумами 440 нм (рис. 1).

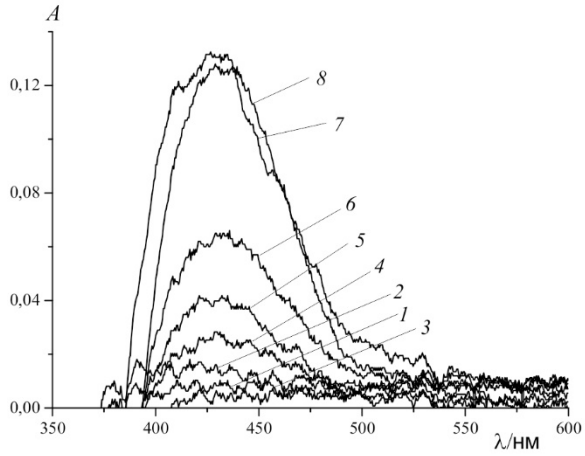



*Рис. 1. Разностные спектры поглощения растворов полученные вычитанием величин абсорбции: (Ar – Ar), для систем (ЭС – ТСК – Ру – $H_2O$) при Σ[$H_2O$] = 0.625 моль/л и (ЭС – ТСК – Ру – $H_2O_2$) при [$H_2O_2$] = 0.135 моль/л, Σ[$H_2O$] = 0.613 моль/л, [ЭС] = 1.04 моль/л, [ТСК] = 0.093 моль/л, [Ру] = 0.4 моль/л, БУХ, 343К. Время реакции в сек.: 180 (1), 300 (2), 600 (3), 900 (4), 1200 (5), 1500 (6), 1800 (7), 2400 (8).*

Реакция окисления молекулярным кислородом – индикатор активных карбеновых частиц, образующихся в растворах системы ЭС – ТСК [1]. В условиях, аналогичных использовавшимся при проведении спектральных измерений, определены скорости поглощения кислорода в растворах систем (ЭС - Ру), (ЭС – ТСК - Ру), (ЭС – ТСК – Ру – $H_2O$), (ЭС – ТСК – Ру – $H_2O_2$) и (ЭС – ТСК – Ру – $H_2O_2$×2). В отсутствие кислоты поглощение отсутствует. Для 2-й и 3-й систем скорости окисления высокие (~ 20 × $10^{-6}$ моль/л.с), но уменьшаются с

добавлением водного раствора $H_2O_2$. В предположении, что исследуемый процесс протекает в квазистационарном режиме относительно концентрации фенилметилена, на основании полученных данных по окислению, из зависимости от концентрации пероксида водорода экспериментально наблюдаемой величины отношения скорости образования фенилметилена к скорости поглощения кислорода, оценено соотношение констант скорости взаимодействия фенилметилена с пероксидом водорода и кислородом. Для константы скорости реакции $H_2O_2$ с фенилметиленом: $k_{H_2O_2}$ ~ 4 × $10^8$ л/моль.с. Итоговая величина на порядок больше значения константы скорости реакции гидроксильного радикала $HO^{\bullet}$ и $H_2O_2$ в водной среде [3].

Работа выполнена по теме Государственного задания, № государственной регистрации АААА–А19–119071890015–6.

**Литература:**

[1] Петров Л.В., Соляников В.М. // Нефтехимия. 2005. Т.45. № 3. С. 225.
[2] Спирин М.Г., Бричкин С.Б., Петров Л.В. // Изв. АН. Сер. Хим. 2016. № 10. С. 2452.
[3] Денисов Е.Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. Наука. М. 1971. 141.

## ЗД-I-22

# Изучение возможности карбонилирования винилацетата в сопряжении с реакцией окисления CO в $CO_2$ в каталитической системе $PdBr_2$ – $CuBr_2$ – органический растворитель – $H_2O$

Путин А.Ю., Новак Д.Н., Макаренкова Л.В., Брук Л.Г.
*МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия*
*putin@mirea.ru*

В каталитической системе $PdBr_2$ – $CuBr_2$ – ТГФ – $H_2O$ при 30°С и 1атм. газовой смеси CO и $O_2$ протекает процесс гидрокарбоксилирования циклогексена, сопряжённый с окислением CO [1]. Показано, что закономерности сопряженного процесса синтеза карбоновых кислот в указанной каталитической системе $PdBr_2$ – $CuBr_2$ – ТГФ – $H_2O$ имеют общий характер для ряда алкенов [2]. Эти данные делают вероятным и карбонилирование винилацетата в этой системе. Процесс карбонилирования винилацетата может иметь практический интерес, так как одним из продуктов карбонилирования винилацетата является α-ацетоксипропионовая кислота [3], из которой гидролизом можно получить молочную кислоту – ценный продукт органического синтеза, применяемый для пищевой промышленности и производства полимеров. На схеме 1 показана предполагаемая схема сопряженного процесса карбонилирования винилацетата. В ходе карбонилирования помимо α-ацетоксипропионовой кислоты может образоваться 3-ацетоксипропионовая кислота.

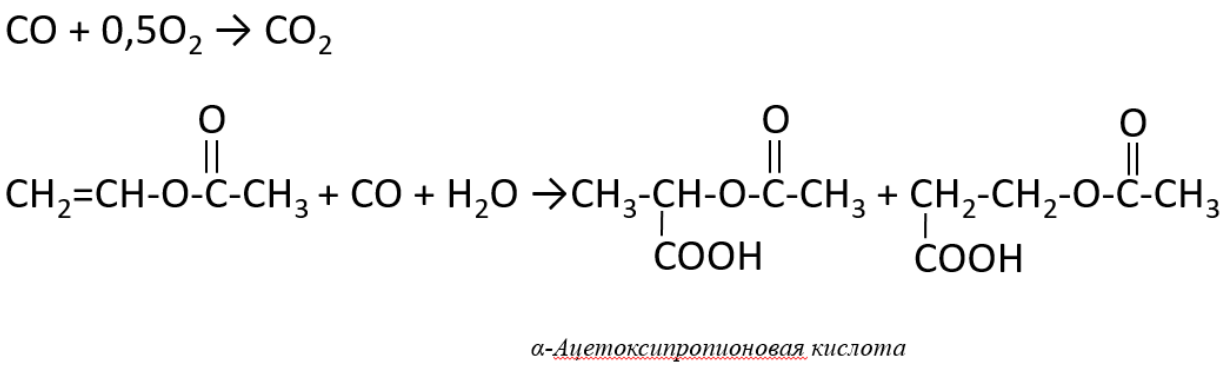



*Схема. 1. Предполагаемая схема сопряженного процесса карбонилирования винилацетата*

В качестве растворителей использованы тетрагидрофуран (ТГФ), уксусная кислота (УК) и этиловый спирт. Анализ реакционной смеси проводили методом газовой хроматографии. Идентификацию жидких продуктов проводили методом хромато-масс-спектрометрии. В таблице 1 представлены результаты экспериментов. α-ацетоксипропионовой кислоты и других производных молочной кислоты зафиксировано не было. Из карбоновых кислот в качестве продуктов были зафиксированы акриловая, пропионовая и муравьиная кислоты.

*Таблица 1. Полученные результаты экспериментов*

| Каталитическая система, условия проведения процесса | Скорость образования $CO_2$, моль/л*ч | Идентифицированные продукты |
|---|---|---|
| Каталитическая система $PdBr_2$ – $CuBr_2$ – ТГФ – $H_2O$, $[PdBr_2]$= 0,015М, $[CuBr_2]$ = 0,015М, $[H_2O]$ = 0,22М, t = 30 °С, соотношение $CO:O_2$ = 1:1 | 0,15 | Ацетальдегид, уксусная кислота. метилформиат, муравьиная кислота, метиловый эфир уксусной кислоты, 1,3-диоксан-2-метил, паральдегид, пропионовая и ,акриловая кислоты |
| Каталитическая система $PdBr_2$ – $CuBr_2$ – УК – $H_2O$, $[PdBr_2]$= 0,045М, $[CuBr_2]$ = 0,015М, $[H_2O]$ = 0,88М, t = 60 °С, соотношение $CO:O_2$ = 1:1 | 0,02 | Паральдегид |
| Каталитическая система $PdBr_2$ – $CuBr_2$ – $C_2H_5OH$ – $H_2O$, $[PdBr_2]$= 0,045М, $[CuBr_2]$ = 0,015М, t = 40 °С, соотношение $CO:O_2$ = 1:1 | 1,2 | Этиловый эфир муравьиной кислоты, этилацетат, 1,1-диэтоксиэтан |

Образование муравьиной кислоты свидетельствует о наличии необходимого для сопряженного процесса гидридного комплекса палладия [4] (схема 2). Однако, вероятно, из-за акцепторного эффекта ацетатной группы, карбонилирование винилацетата до α-ацетоксипропионовой кислоты в мягких условиях не наблюдается.

$PdX_2 + CO + H_2O \rightarrow CO_2 + HPdX + HX$

$HPdX + O_2 \rightarrow XPdOOH$

$XPdOOH + HX \rightarrow PdX_2 + H_2O_2$

$CO + HPdX + HX \rightarrow CH_2O + PdX_2$

$CH_2O + 0{,}5\ O_2 \rightarrow HCOOH$

*Схема 2. Механизм образования муравьиной кислоты*

**Благодарности:** Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП РТУ МИРЭА при поддержке Минобрнауки России. Авторы выражают признательность д.х.н. Гехману А.Е. и научному сотруднику ЦКП РТУ МИРЭА Голованову А.Б. за помощь в исследовании систем методом хромато-масс-спектрометрии.

**Литература:**

[1] Путин А. Ю., Бычкова К. В., Трунилина К.В. и др. // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 3. С. 373–384.
[2] Букина Е.Ю. Научные основы синтеза карбоновых кислот гидрокарбоксилированием алкенов в сопряжении с окислением оксида углерода(II): дис. … канд. хим. наук: М.:МИТХТ, 2011. 213 с
[3] Патент US4377708A. Hydrocarboxylation of vinyl alkanoates. / Donald E. Morris; заявл. 14.10.1977, опубл. 22.03.1983.
[4] Брук, Л.Г., Темкин О.Н., Абдуллаева А.С. и др. // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51, № 5. С. 702 – 714.

## ЗД-I-23

# Изучение кинетических закономерностей Вакер-процесса и процесса окисления циклогексена в водно-органических растворах катионных комплексов палладия

Руснак И.Н., Пестунова У.В., Ошанина И.В.
*МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва, 119571 Россия*
*rusnak@mirea.ru*

Более 60 лет прошло с момента открытия реакции окисления олефинов в растворах хлоридных комплексов палладия (II). За прошедшие годы установлен механизм реакции, найдены различные модификации каталитической системы [1].

Новое направление исследований связанно с использованием катионных комплексов палладия в качестве катализаторов процесса. Реакции проводят в водно - органической среде, что позволяет окислять плохо растворимые в воде высшие и циклические олефины. Использование катионных комплексов Pd приводит к значительному повышению скорости реакции окисления олефинов и изменению кинетических закономерностей процессов окисления олефинов по сравнению с анионными комплексами Pd [2,3].

Показано, что в каталитической системе $Pd(OAc)_2$-$HClO_4$-AN-$H_2O$ процесс окисления ЦГ п-бензохиноном (BQ) протекает с высокими показателями по активности и селективности процесса. Использование легколетучего растворителя – ацетонитрила не позволяет, однако, предложить эффективную технологическую схему выделения продукта из контактного раствора. Фазовые равновесия в системах AN-$H_2O$-ЦГ и AN-$H_2O$-ЦГ-он создают множество проблем для выделения ЦГ-она из системы [3, 4]. Показано, что удобным растворителем для выделения продукта из контактного раствора, является N-метилпирролидон (NMP) [5].

Поскольку показатели процесса окисления ЦГ (этилена) п-бензохиноном при замене хлорной кислоты на толуолсульфокислоту (ТСК) в системе $Pd(OAc)_2$-HX-AN-$H_2O$ не меняются, дальнейшие исследования проводили в системе $Pd(OAc)_2$ - $TolSO_3H$ – растворитель - $H_2O$, т.к. использование ТСК с технологической точки зрения более приемлемо, чем хлорной кислоты. Для оптимизации состава каталитической системы использовали удобную модельную реакцию окисления этилена.

Замена ацетонитрила N-метилпирролидоном привела к значительному снижению скорости реакции окисления этилена – со 140 ммоль/л*мин до 4.6 ммоль/л*мин. Попытка проводить реакцию окисления олефинов в тройном растворителе AN-NMP-$H_2O$ позволила получить приемлемую скорость реакции окисления олефинов только при высокой мольной доле AN. Скорость реакции окисления ЦГ также значительно снижается в системе NMP-$H_2O$, но при этом и селективность реакции по циклогексанону оказалась невысокой (около 50%). Поскольку катионные комплексы палладия могут катализировать и полимеризацию ЦГ [1], было решено исследовать возможность понижения суперэлектрофильности комплексов $Pd^{2+}$ добавками небольших количеств хлорид – ионов. С целью установить, насколько снизится скорость реакции по мере увеличения концентрации хлорида натрия в системе $Pd(OAc)_2$-ТСК-

NMP-$H_2O$, была проведена серия опытов по окислению этилена. К нашему удивлению, повышение [NaCl] привело к повышению скорости реакции (Рис.) даже при отношении [Cl]/[Pd] = 3. Поскольку замена тозилат -аниона на перхлорат-анион (см. рис) приводит к ожидаемому торможению процесса после [Cl]/[Pd] = 2, можно предположить, что рост скорости в первой системе связан наличием тозилатных лигандов, связанных с палладием, затрудняющих вытеснение хлорид-ионом из координационной сферы монокатионного комплекса палладия молекулы NMP. Молекула NMP является лигандом с высоким донорным числом (27) и плохо вытесняется из координационной сферы палладия даже в перхлоратной системе ([Cl]/[Pd] = 2). Эта предварительная гипотеза, объясняющая действие хлорид-иона, согласуется с экспериментом в растворителе ацетонитриле (низкое донорное число (14). Введение анионов $Cl^-$ в систему $Pd(OAc)_2$-HX-AN-$H_2O$ приводит к снижению скорости реакции окисления этилена. Причем, в присутствии $HClO_4$ наблюдается сильное снижение скорости, а в присутствии ТСК – незначительное снижение скорости при соотношении [Cl]/[Pd] = 1.

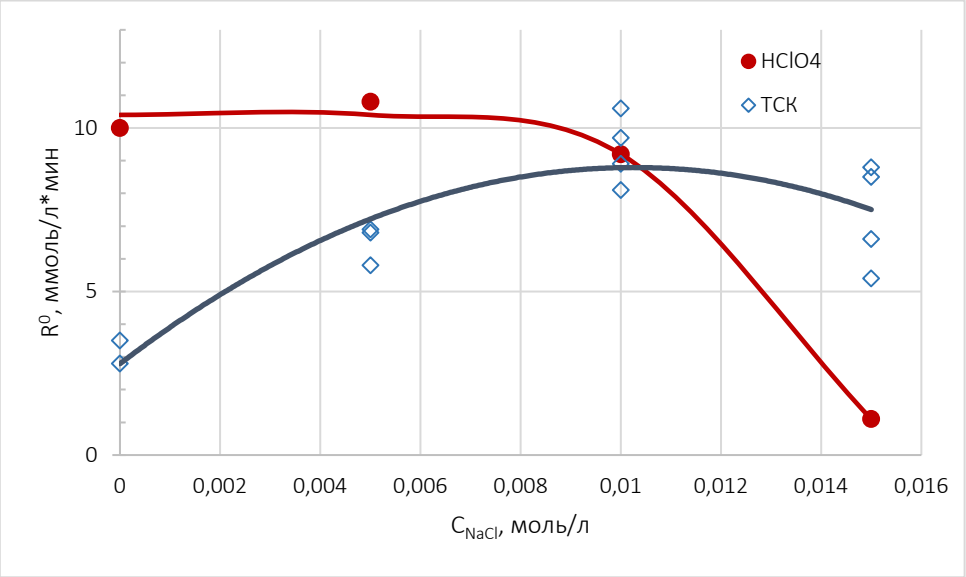



*Рисунок. Зависимость начальной скорости поглощения этилена от концентрации NaCl.*

*Условия: растворитель –NMP, [$Pd(OAc)_2$] = 0.005 М, [HX]=0.20М, $\alpha_{H2O}$=0.15м.д., [BQ]=0.20М*

**Литература:**

[1] Темкин О.Н.// Кинетика и катализ. 2020. Т.61. №5. С. 595-653.
[2] Темкин О.Н., Брук Л.Г., Захарова Д.С., Одинцов К.Ю., Кацман Е.А., Петров И.В., Истомина О.Ю. // Кинетика и катализ. 2010 Т. 51. №5. С. 1–13.
[3] Захарова Д.С., Семеняко А.Н., Черткова О.А., Фролкова А.В., Кацман Е.А., Брук Л.Г., Темкин О.Н.// Тонкие химические технологии. 2015. Т.10. №3. 77-84.
[4] Frolkova A., Zakharova D., Frolkova A. Balbenov S.// Fluid Phase Equilibria. 2016. V.408. P. 10-14.
[5] Frolkova A.V., Mayevskiy M.A., Smirnov A.Y.// J. of Chemical and Engineering Data. 2019. N. 64. №5. C. 2888-2893.

## ЗД-I-24

# Синтез тонкой пленки диоксида кремния на поверхности квантовых точек сульфида кадмия, нанесенных на алюмосиликатные нанотрубки для увеличения их фотостабильности

Ситмуханова Э.А., Ставицкая А.В., Пурэсмаил Ф.
*Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, факультет химической технологии и экологии, Москва, Россия*
*eliza.sit@mail.ru*

Увеличение стабильности фотокаталитических систем на основе сульфида кадмия является одной из важных задач, так как фотокоррозия - один из основных минусов материалов на основе сульфида кадмия [1]. Фотокоррозия, протекающая с образованием сульфатов и сульфитов кадмия ($CdSO_4$ и $CdSO_3$), а также элементарной серы, что делает материал непригодным для использования в фотокаталитических процессах [2,3]. Существует несколько методов для предотвращения фотокоррозии CdS, один из которых – формирование тонких оксидных пленок на поверхности сульфида, например, $SiO_2$ [3].

В данной работе исследуется влияние параметров синтеза на процесс формирования тонких пленок оксида кремния на поверхности наночастиц сульфида кадмия размером до 10 нм, синтезированных на поверхности природных алюмосиликатных нанотрубок, зарекомендовавших себя в качестве перспективных носителей для ультрадисперсных фотокаталитических систем [4].

В качестве прекурсоров оксида кремния были изучены (3-аминопропил) триэтоксисилан и тетраэтоксисилан. Наночастицы CdS получали на поверхности модифицированного аминосиланом галлуазита взаимодействием тетрагидрата нитрата кадмия ($Cd(NO_3)_2{\times}4H_2O$) и тиоацетамида ($C_2H_5NS$) в этаноле. Далее полученный фотокатализатор покрывали тонкой пленкой диоксида кремния в различных условиях. Исследовали влияние параметров синтеза на спектральные характеристики и фотостабильность материала.

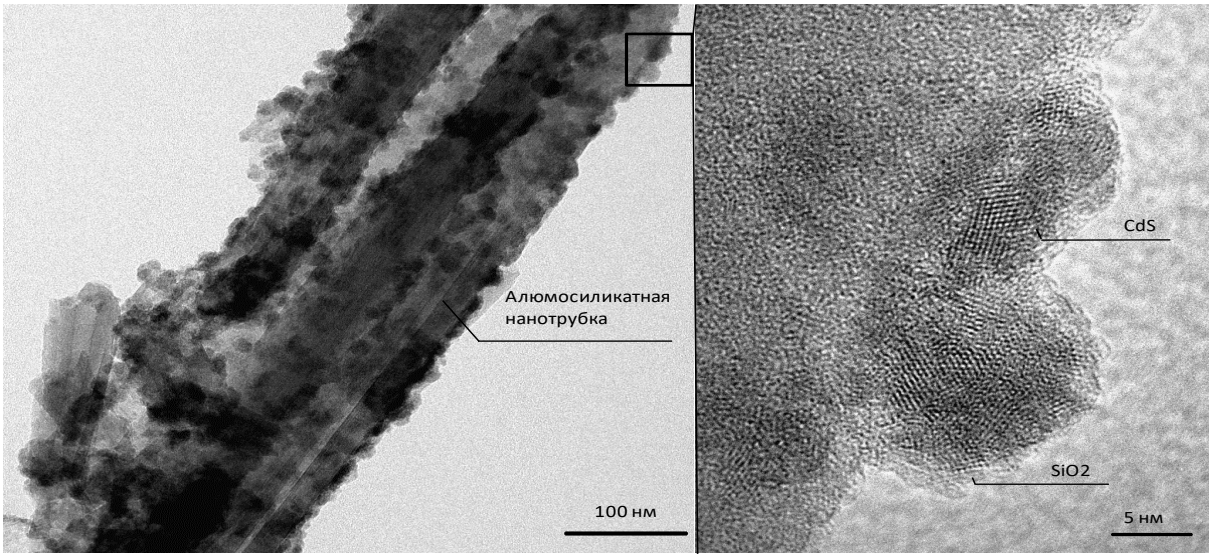



*Рис.1. Микрофотографии композита CdS@$SiO_2$/Галлуазит под разным увеличением.*

Было установлено, что нанесение оксида кремния не влияет на распределение наночастиц по поверхности носителя и их размеры, при этом наблюдается образование

большого количества дефектов, что положительно влияет на фотокаталитическую активность (Рис.1). Показано, что происходит смещение пиков поглощения материалов в коротковолновую область, а изменение величины запрещенной зоны при этом зависит от характеристик исходного катализатора и выбранного предшественника кремния. Установлено, что нанесение пленки оксида кремния позволило существенно снизить интенсивность разложения сульфида под действием УФ- и видимого излучения в сравнении с исходным фотокатализатором.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания в сфере научной деятельности, номер темы FSZE-2020-0007 (0768-2020-0007).

**Литература:**

[1] Li, G., Xu, T., He, R., Li, C., Bai, J. Hollow cadmium sulfide tubes with novel morphologies for enhanced stability of the photocatalytic hydrogen evolution //Applied Surface Science.2019. T. 495.p. 143642.
[2] Wang, D., Bao, C., Luo, Q., Yin, R., Li, X., An, J., Xu, Z.. Improved visible-light photocatalytic activity and anti-photocorrosion of CdS nanoparticles surface-modified by conjugated derivatives from polyvinyl chloride //Journal of Environmental Chemical Engineering. 2015. Т. 3. №. 3. p. 1578-1585.
[3] Zhao J. et al. Encapsulated cadmium sulfide in silicon dioxide porous shells for enhanced photocatalytic sustainability and commendable protection of organic carriers //Advanced Materials Interfaces. – 2019. – Т. 6. – №. 8. – С. 1801933.
[4] Stavitskaya A. V. et al. Ru/CdS Quantum Dots Templated on Clay Nanotubes as Visible-Light-Active Photocatalysts: Optimization of S/Cd Ratio and Ru Content //Chemistry–A European Journal. – 2020. – Т. 26. – №. 57. – С. 13085-13092

# ЗД-I-25
# Окисление молекулярным кислородом тройной системы эпоксид циклогексена – хлорид меди(II) – ионол в метаноле

Соляников В.М., Петров Л.В., Психа Б.Л.
*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*
*plv@icp.ac.ru*

В отличие от реакций протекающих в двойных системах эпоксид стирола (ЭС) – кислота с образованием карбенов[1], катализируемое поглощение кислорода в спиртовой среде в тройных медьсодержащих системах, включающих ЭС, предположительно связано с появлением в качестве промежуточных частиц свободных радикалов. Необычность этих реакций в том, что необходимыми компонентами таких легкоокисляющихся систем являются ароматические спирты гидрохинон (ГХ) [2], α-нафтол (α-НФ) [3] и 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол (ионол, ИОЛ), известные ингибиторы радикального окисления углеводородов кислородом (таблица, системы № 1-3). Реакция окисления в метаноле тройной системы эпоксид – хлорид меди(II) – ароматический спирт, включающей эпоксид циклогексена (ЭЦ), эпоксид алициклического ряда (табл., система № 4) обнаружена и изучена впервые. Использование в окисляющейся тройной системе новой эпоксидной компоненты, эпоксида циклогексена, показало, что окисление такого рода является не частным разовым примером, но реакцией свойственной ряду ароматических спиртов и эпоксидов, способностью их реагировать с кислородом в тройной системе, включающей катализатор хлорид меди.

*Таблица* . **Кинетические характеристики реакций окисления тройных систем (эпоксид – $CuCl_2$ – ароматический спирт) молекулярным кислородом в спиртовой среде**

| № | Тройная система, среда | Эффективная константа скорости *k* | Отношение скорости окисления и эффективной константы *(V/k)* | Поря-док по $O_2$ | Лит. |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | ЭС-$CuCl_2$- ГХ, $Bu^tOH$ – $H_2O$ (4:1) | 92.5 exp (-22/*RT*) | $[ЭС]^0[Cu]^1[ГХ]^0$ | ~ 1 | [2] |
| 2 | ЭС-$CuCl_2$-αНФ, $CH_3OH$ | $2.5\times10^6$ exp (-44/*RT*) | $[ЭС]^1[Cu]^1[αНФ]^{0.7}$ | 1 | [3] |
| 3 | ЭС-$CuCl_2$-ИОЛ, $CH_3OH$ | $4.8\times10^6$ exp (-50.2/*RT*) | $[ЭС]^{0.4}[Cu]^{0.5}[ИОЛ]^1$ | 1 | ------ |
| 4 | ЭЦ-$CuCl_2$-ИОЛ, $CH_3OH$ | $8.0\times10^6$ exp (-54/*RT*) | $[ЦЭ]^0[Cu]^{0.6}[ИОЛ]^{0.7}$ | 1 | ------ |

## ЗД-I-25

Представленные в таблице четыре тройные системы (ТрС) сходны в проявлении синергистического эффекта. Скорость окисления $V_{ТрС}$ >> Σ $V_{ДС}$; Σ $V_{ДС}$ – сумма скоростей окисления входящих в систему пар эпоксид-хлорид меди, эпоксид-ароматический спирт, хлорид меди-ароматический спирт. Окислению этих тройных систем свойственны низкие величины энергий активации, по сравнению с таковыми для двойных систем эпоксид стирола – п-толуолсульфокислота ($E_{акт} > 80$ кДж.моль$^{-1}$). Концентрационные выражения скоростей поглощения кислорода системами различны.

Скорость поглощения кислорода в тройной системе (эпоксид циклогексена – $CuCl_2$ - ионол) в растворе метанола, $V = k$ [ЭЦ]$^0$[$CuCl_2$]$^{0.6}$[ИОЛ]$^{0.7}$ при [ЭЦ] >> [$CuCl_2$] > [ИОЛ]. Аррениусовская зависимость эффективной константы скорости окисления $k = 8.0 \times 10^6$ exp (-54.0 кДж.моль$^{-1}$/$RT$), 313 – 328К. Для системы с эпоксидом циклогексена предлагается возможность реализации механизма реакции, в основе которого катализированный хлоридом меди перенос электрона от ОН - связи замещенного фенола на С – О связь эпоксида в образованием оксиалкильного радикала. В этом случае пропорциональность экспериментальной зависимости величины $V$ от [$O_2$] (см. табл.) может быть следствием конкуренции реакций алкильных радикалов с кислородом и монохлоридом двухвалентной меди. Выход свободных радикалов, оцененный по величине отношения скорости поглощения кислорода к скорости расходования эпоксида ~ 50%.

Работа выполнена по теме Государственного задания, № государственной регистрации АААА-А19-119071890015-6.

**Литература:**

[1] Петров Л.В., Спирин М.Г., Соляников В.М . // Изв. АН. Сер. Хим. 2019. № 8. С 1499.
[2] Петров Л.В., Соляников В.М . // Химическая физика. 2020. Т.39. С. 19.
[3] Петров Л.В., Соляников В.М . // Изв. АН. Сер. Хим. 2020. № 10. С 1869.

# ЗД-I-26
# Физико-химическое исследование катализаторов, синтезированных гидротермальным осаждением

Маркова М.Е., Степачёва А.А., Матвеева В.Г., Косивцов Ю.Ю., Сидоров А.И., Сульман М.Г.
*Тверской государственный технический университет, Тверь, Россия*
*a.a.stepacheva@mail.ru*

Современные тенденции в промышленности требуют разработки высокоактивных и стабильных катализаторов для различных процессов. Наночастицы металлов, нанесенные на гетерогенный носитель являются одним из наиболее перспективных катализаторов, участвующих в большинстве реакций (гидрирование, окисление, гидроформилирование и др.), особенно в процессах, чувствительных к размеру [1]. Такие нанокатализаторы должны характеризоваться такими уникальными свойствами, как высокая площадь поверхности, высокая поверхностная энергия, а также повышенная реакционная способность [2].

В последние годы все большее значение приобретают реакции в присутствии катализаторов на полимерной основе. Полистирол, полиакриламид, поли(алкил метакрилат), смолы широко и успешно используются в качестве носителей. В данной работе для синтеза нанесенных катализаторов использовался полимерный носитель – сверхсшитый полистирол марки MN-270. Сверхсшитый полистирол - взаимосвязанная трехмерная сеть, которая характеризуется пространственно неплоскими циклами, образованными ковалентными мостиками и очень короткими сегментами, которые группируются между точками разветвления. Эта пористая сетка остается также после удаления растворителя, придавая материалу высокую площадь поверхности (1250 $м^2/г$) и высокий общий объем пор (0,98 $см^3/г$) [3-5]. В зависимости от используемых мономеров-предшественников, а также присутствия функциональных групп, сверхсшитый полистирол может быть микро-, мезо- и макро-пористым. При этом площадь поверхности может варьироваться от 500 до 2000 $м^2/г$ [5, 6].

Одним из главных аспектов получения нанесенных катализаторов является способ их синтеза. Развивающимся в настоящее время методом формирования наночастиц металлов на поверхности инертных высокопористых носителей является их осаждение в среде суб- или сверхкритической воды [2, 7-9]. Данный метод широко используется для получения наночастиц оксидов металлов, металлов и перовскито-подобных оксидов. Он включает гидролиз солей металлов в присутствии воды при высокой температуре и давлении, и последующее превращение их гидроксидов в сверхдисперсные оксидные или металлические частицы [10]. Метод является экономически выгодным, так как позволяет использовать недорогие прекурсоры и дешевый и экологически безопасный растворитель.

В работе приводятся результаты экспериментов по варьированию условий субкритического синтеза гетерогенных катализаторов. Различными физико-химическими методами изучена структура полимерного носителя, обработанного в условиях синтеза, также приводятся результаты анализа состава активной фазы нанесенных катализаторов. Для подтверждения каталитической активности приведены данные по тестированию полученных

нанесенных катализаторов в реакциях синтеза углеводородов из возобновляемых источников.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ проект №19-79-10061, РФФИ проекты № 18-29-06004, № 19-08-00318, № 20-08-00433, УМНИК договор № 5539ГУ/2020 от 04.07.2020

**Литература:**

[1] Erkey C. // Elsevier. Amsterdam. Netherlands. 2011. 248 p.
[2] Zhang Y., Erkey C. // Journal of Supercritical Fluids. 2006. Vol. 38. P. 252.
[3] Davankov, V.A.; Rogozhin, V.; Tsyurupa, M.P. // Pat. U.S. Patent 3729457. 24 April 1973.
[4] Veverka P., Jerábek K. // React. Funct. Polym. – 1999. – Vol. 41. P. 21–25.
[5] Ahn J.H., Jang J.E., Oh C.G., Ihm S.K., Cortez J., Sherrington D.C. // Macromolecules. – 2006. – Vol. 39. P. 627–632.
[6] Lowell S., Shields J.E., Thomas M.A., Thommes M. // Kluwer Academic Publishers: Dordrecht. The Netherlands. – 2004. - P. 152–156.
[7] Cansell F., Aymonier C. // Journal of Supercritical Fluids. 2009. Vol. 47. P. 508.
[8] Синев М.Ю., Ивакин Ю.Д., Шашкин Д.П., Фаттахова З.Т., Пономарева Е.А., Гордиенко Ю.А., Бычков В.Ю. // Сверхкритические Флюиды Теория и Практика. 2019. №3. С 45.
[9] Залепугин Д.Ю., Тилькунова Н.А., Чернышова И.В. // Сверхкритические Флюиды Теория и Практика. 2019. №3. С 11.
[10] Nadimpalli N.K.V., Bandyopadhyaya R., Runkana V. // Fluid Phase Equilibria. 2018. Vol. 456. P. 33.

## ЗД-I-27
## Формирование катализаторов $ZnO.Ag_2O.Na_2O/SiO_2$ для дегидрирования метанола до формальдегида

Морозов Л.Н., Хаертдинова М.Г., Тимошин Е.С., Воробьев А.С.
*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
*morozov@isuct.ru*

В технологической схеме дегидрирования метанола питательную смесь предполагается получать путем насыщения остаточных продувочных газов синтеза метанола, содержащих оксиды углерода и водород, парами метанола. Наряду с целевым продуктом – формальдегидом, на нанесённых модельных катализаторах образуются побочные вещества – диметиловый эфир и метан, концентрация которых на два порядка ниже, причём усложнение состава катализатора существенно улучшает показатели процесса в восстановительных реакционных средах. Активность катализатора в течение опыта постепенно меняется в результате образования поверхностных углеводородов. Введение в состав катализатора меди улучшает его активность при низких температурах процесса (~300 °С) [1], но для работы при высокой температуре более эффективным оказывается оксид серебра, который можно ввести в состав катализатора через нитратные соли.

Базовый нанесенный катализатор $ZnO.Na_2O/SiO_2$ для дегидрирования метанола до формальдегида содержит соединения щелочных металлов, что улучшает его селективность в плане снижения производительности по диметиловому эфиру за счёт того, что поверхность катализатора становится более основой, а также сокращает время выхода катализатора на стационарный режим работы [2]. При пропитке носителя щелочными растворами происходит растворение силикагеля и изменение его удельной поверхности, но в присутствии катионов цинка образуются малорастворимые гидросиликаты цинка, что позволяет сохранять поверхность катализатора на приемлемом уровне, при этом степень использования цинка оказывается существенно выше. При термообработке данных оксидных систем образуются сложные поверхностные силикатные соединения, количество которых можно оценить методами дифференциального растворения.

Наличие меди в катализаторе существенно увеличивает выход формальдегида в присутствии в газовой смеси монооксида углерода при низкой температуре процесса, тогда как оксид серебра более эффективен в атмосфере диоксида углерода и температурах ~500 °С. Изменение состава питательной смеси сопровождается формированием нового углеводородного покрытия поверхности катализатора, при этом синергетический эффект совместного присутствия оксидных соединений цинка и серебра проявляется в увеличении производительности катализатора по формальдегиду и снижении в продуктах реакции метана.

**Литература:**

[1] Морозов Л.Н., Махонько С.В., Павличенко П.С., Попов М.С. // Изв.вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т.55. №1. С.56-59.
[2] Морозов Л.Н., Тимошин Е.С., Смирнова Е.А., Батанов А.А. // Жур.прикл.химии. 2016. Т.89. №8. С.1024-1028.

# ЗД-I-28
# Новый подход для получения никельмедных оксидных катализаторов на металлических носителях

Черных И.В., Ваганов-Вилькинс А.А., Лукиянчук И.В.
*Институт Химии ДВО РАН, Владивосток, Россия*
*Irvvv89@mail.ru*

Известно, что системы, содержащие оксиды никеля и меди, проявляют каталитическую активность в реакциях окисления-восстановления, в частности, в реакциях окисления CO в $CO_2$. Ранее был разработан одностадийный способ формирования никельмедных оксидных слоев методом плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО -электрохимическое окисление в электролитах под действием электрических искровых и микродуговых разрядов [1]) в водных электролитах-суспензиях, содержащих соединения никеля и/или меди, в том числе их гидроксиды [2]. Полученные композиты катализировали реакцию окисления CO в $CO_2$ при температурах 300-500°C, рис. 1а.

В данной работе для получения композитов ‘Al/Ni, Cu-содержащий слой’ предложен новый подход. Процесс ПЭО проводят в силикатных щелочных электролитах, содержащих нерастворимые металлические микрочастицы никеля и/или меди, стабилизированные силоксан-акрилатной эмульсией, что позволяет встраивать эти частицы почти в неизменном виде в состав оксидных слоев. Ранее подобный подход был использован для включения политетрафторэтилена и углерода в растущие оксидные слои [3]. В данном случае, чтобы обеспечить встраивание переходных металлов в растущий оксидный слой, была использована анодно-катодная поляризация. После ПЭО-обработки образцы были отожжены при 600°C в течение 2 ч.

Согласно данным ренгенофазового анализа, все полученные композиты содержат оксиды алюминия, а также оксиды никеля и /или меди. Кроме того, в состав Ni-содержащих покрытий входит металлический никель.

Каталитические испытания показали, что только при совместном присутствии никеля и меди образцы показывают стабильную каталитическую активность в реакции окисления CO в $CO_2$ в области температур 300-500°C (рис. 1б).

Как и в случае образцов, полученных одностадийным методом ПЭО (рис. 1а), более высокую активность бинарных никельмедных оксидных систем можно связать с промотирующим влиянием меди, с образованием в системе NiO-CuO твердых растворов, а также купрата никеля, препятствующих диффузии переходных металлов вглубь оксида алюминия [2, 4].

Можно предположить, что полученный метод будет перспективен и для получения катализаторов, содержащих другие металлы и их оксиды.

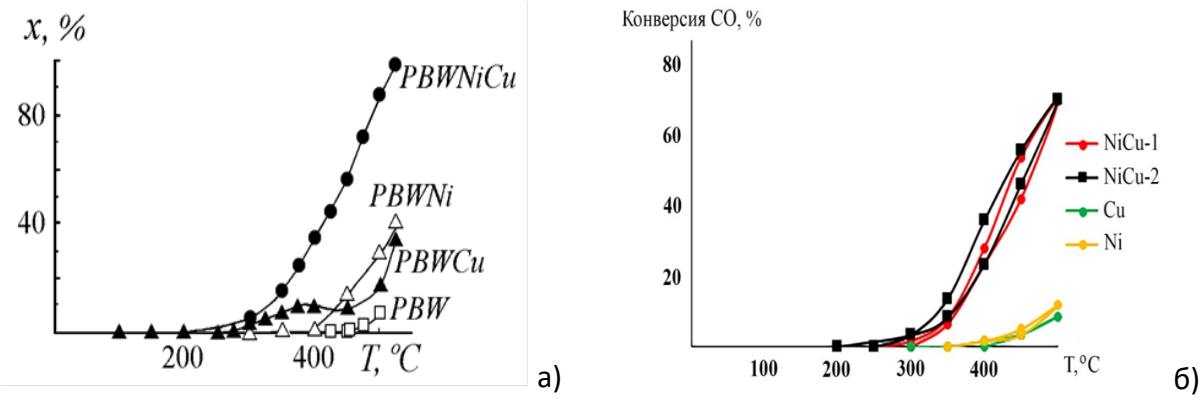



*Рис. 1. Температурные зависимости конверсии CO (X) для композиций ПЭО-слой/Al: (а) сформированных в течение 10 мин при анодной поляризации (i=0.1 А/см$^2$) в электролите: 0.066 М $Na_3PO_4$ + 0.034 М $Na_2B_4O_7$ + 0.006 М $Na_2WO_4$ (PBW), дополнительно содержащем 0.08 моль/л $Ni(CH_3COO)_2$ и/или 0.025 моль/л $Cu(CH_3COO)_2$ (электролиты PBWNi, PBWCu и PBWNiCu); (б) сформированных в течение 20 мин при анодно-катодной поляризации (i=0.4. А/см$^2$) в электролите, содержащем 0.05 моль/л $Na_2SiO_3$ + 0.05 моль/л NaOH, с добавлением по 20 г/л порошка Ni и/или Cu и100 мл/л силоксан-акрилатной эмульсии, дополнительно отожженных при 600°C в течение 2 ч.*

**Благодарности:** Работа выполнена в рамках госзадания Института химии ДВО РАН, тема № 0265-2019-0001.

**Литература:**

[1] Yerokhin A.L., Nie X., Leyland A., Matthews A., Dowey S.J. // Surface and Coatings Technology. 1999. V. 122. P. 73-93.
[2] Лукиянчук И.В., Тырина Л.М., Руднев В.С., Устинов А.Ю., Недозоров П.М., Васильева, М.С. // Кинетика и катализ. 2008. Т. 49. С. 461-467.
[3] Руднев В.С., Ваганов-Вилькинс А.А., Недозоров П.М., Яровая Т.П., Чигринова Н.М. // Журнал прикладной химии. 2012. Т. 85. №8. С. 1201-1207.
[4] Ефремов В.Н., Голосман Е.З. // Кинетика и катализ. 2006. Т. 47. № 5. С. 805-817.

# ЗД-I-29
# Изучение физико-химических и каталитических свойств иерархических титансодержащих цеолитных катализаторов

Чужайкин И.Д.[1,2], Федосов А.Е.[2], Федосова М.Е.[2], Орехов С.В.[2]
*1 – Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия*
*2 – Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
*chujaikin@yandex.ru*

Дигидроксибензолы важные и востребованные продукты органического синтеза [1]. За последние два десятилетия были разработаны «зеленые» технологии жидкофазного окисления фенола пероксидом водорода с использованием гетерогенного катализатора силикалита титана-1 (TS-1) [2,3]. Однако для селективного окисления замещенных фенолов в дигидроксибензолы данный катализатор не применим вследствие свой микропористой структуры[4]. Для преодоления стерических затруднений наиболее очевидным решением является модификация структуры катализатора. Одним из перспективных направлений в данной области считается создание гетерогенных катализаторов с иерархической системой пор, сочетающих в своей структуре два типа пор: микро- и мезопоры.

Целью исследования является изучение физико-химических и каталитических свойств иерархических титансодержащих цеолитных катализаторов, полученных с различными комбинациями структурообразующих агентов (темплатов) и сравнение их с промышленно выпускаемым TS-1. В рамках проведения исследования методом битемплатного синтеза с последующей гидротермальной обработкой была получена серия образцов иерархических титансодержащих силикалитов (ИТС) с применением структурообразующих агентов различного размера. В качестве темплатов использовались четвертичные и аммониевые соли и основания: тетра-н-бутиламмоний гидроксид (ТБАГ), тетраэтиламмоний гидроксид (ТЭАГ), тетра-н-пропиламмоний гидроксид (ТПАГ), цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ), тетраэтиламмоний бромид (ТЭАБ), тетраметиламмоний бромид (ТМАБ).

Для характеристики полученных образцов использовались методы ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа и низкотемпературной адсорбции азота. Полученные данные представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристики полученных материалов

| № | Темплаты | Доля кристаллической фазы, % | Общая удельная площадь поверхности, $м^2/г$ | Удельный объём микропор, $см^3/г$ | Удельная площадь поверхности мезопор, $м^2/г$ |
|---|---|---|---|---|---|
| TS-1 | - | 100 | 349,8 | 0,156 | 9,1 |
| 1 | ТБАГ | 83 | 422,4 | 0,175 | 45,7 |
| 2 | ТБАГ + ТМАБ | 4 | 52,4 | 0,010 | 44,4 |
| 3 | ТБАГ + ТЭАГ | 100 | 355,3 | 0,141 | 33,2 |
| 4 | ТБАГ + ТЭАБ | 61 | 247,8 | 0,073 | 85,9 |
| 5 | ТБАГ + ТПАГ | 88 | 319,2 | 0,145 | 6,0 |
| 6 | ТБАГ + ЦТМАБ | 4 | 30,8 | 0,004 | 22,5 |
| 7 | ТЭАГ | 8 | 322,1 | 0,099 | 109,0 |
| 8 | ТЭАГ +ТМАБ | 0 | 51,4 | 0,011 | 41,4 |
| 9 | ТЭАГ + ЦТМАБ | 8 | 155,7 | 0,035 | 79,7 |
| 10 | ТЭАГ + ТПАГ | 100 | 393,0 | 0,161 | 8,7 |

В качестве модельных систем для исследования каталитических свойств полученных ИТС были использованы процессы жидкофазного окисления фенола и пара-трет-бутилфенола (п-ТБФ) пероксидом водорода. Испытания были проведены в периодическом режиме при 60 °С. Полученные результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты каталитических испытаний полученных материалов

| № | Темплаты | Конверсия фенола, % | Конверсия пара-трет-бутилфенола, % |
|---|---|---|---|
| TS-1 | - | 20,65 | 0,37 |
| 1 | ТБАГ | 33,02 | 4,08 |
| 2 | ТБАГ + ТМАБ | 5,65 | 3,61 |
| 3 | ТБАГ + ТЭАГ | 15,58 | 10,92 |
| 4 | ТБАГ + ТЭАБ | 15,43 | 6,26 |
| 5 | ТБАГ + ТПАГ | 9,93 | 2,62 |
| 6 | ТБАГ + ЦТМАБ | 2,96 | 4,56 |
| 7 | ТЭАГ | 11,77 | 5,45 |
| 8 | ТЭАГ +ТМАБ | 5,03 | 3,12 |
| 9 | ТЭАГ + ЦТМАБ | 3,08 | 5,38 |
| 10 | ТЭАГ + ТПАГ | 16,44 | 6,64 |

В результате проведенных исследований было установлено, что при использовании тетрабутиламмоний гидроксида (ТБАГ), тетраэтиламоний гидроксида (ТЭАГ) и тетрапропиламмоний гидроксида (ТПАГ) достигаются наилучшие результаты по общей удельной поверхности материала и обеспечиваются наилучшие показатели процесса гидроксилирования фенола и пара-третбутилфенола. Варьируя размер структурообразующих компонентов можно получать титансодержащие микро-мезопористые материалы, с характеристиками, превосходящими TS-1. Полученные данные будут использованы для создания методов контроля образования иерархических структур металлсодержащих силикалитных материалов.

**Благодарности:** Представленные результаты получены в рамках государственного задания в сфере научной деятельности (тема № FSWE-2020-0008).

**Литература:**

[1] Kannana S., Dubeya A., Knozingerb H. // Journal of Catalysis. 2005. Т.231. С. 381-392.
[2] Danov S.M., Orekhov S.V., Fedosov A.E., Fedosova M. E., Shishkin A. I. // Theor. Found. Chem. Eng. 2016. Т.50. С. 525-529.
[3] Dubey A., Rives V., Kannan S. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2002. Т.181. С.151-160.
[4] Kholdeeva O. A, Trukhan N. N. // Russ. Chem. Rev. 2006. Т.75. С. 411-432.

## ЗД-I-30

# Сравнение фазовых и структурных характеристик оксидов алюминия, полученных из различных предшественников

Шакирова Л.И.[1], Борецкая А.В.[1], Храпов Д.В.[2], Кубарев А.П.[2], Ведерников О.С.[3], Клейменов А.В.[3], Резниченко И.Д.[3], Андреева А.В.[3], Ламберов А.А.[1]

*1 – Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова КФУ, Казань, Россия*

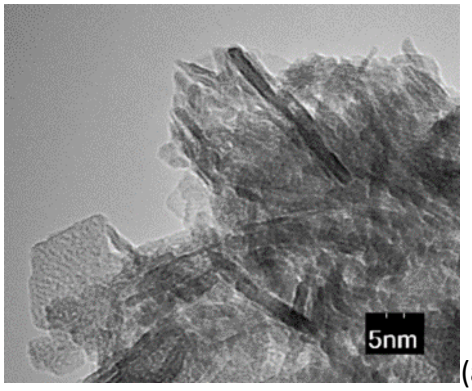
*2 – АО «Газпромнефть-ОНПЗ», Омск, Россия*

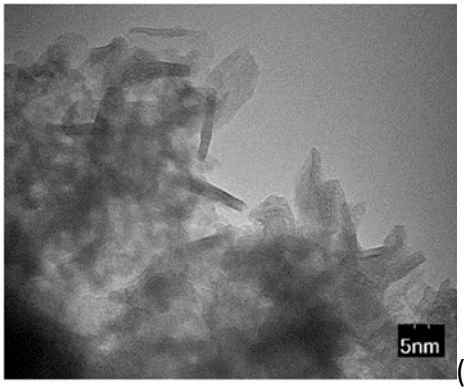
*3 – ПАО «Газпром нефть», Санкт-Петербург, Россия*

*Laisan1998@mail.ru*

Как известно, физико-химические и каталитические показатели оксида алюминия на прямую зависят от способа и условий получения гидроксида алюминия. В связи с чем важно понимать влияние предшественника на свойства получаемых катализаторов. Одними из известных способов получения гидроксида алюминия являются осаждение из его солей и гидролиз алюминийорганических соединений.

В работе исследованы структурные и фазовые характеристики оксидов алюминия, полученных из различных предшественников. Образцы были получены осаждением из растворов нитрата алюминия $Al(NO)_3$ аммиаком и гидролизом изопропилата алюминия ($i\text{-}Al(OC_3H_7)_3$). В процессе исследования был использован комплекс физико-химических методов исследования: низкотемпературной адсорбции азота, ИК-спектроскопии, РФА, ПЭМ, ТГ-ДСК.



(а)


(б)

*Рис. 1. Результаты ПЭМ продуктов осаждения нитрата алюминия (а) и гидролиза изопропилата алюминия (б)*

На снимках ПЭМ обоих продуктов просматриваются многоугольные пластины и игольчатые фрагменты (Рис.1). По результатам ИК-спектроскопии, ТГ-ДСК и РФА установлено, что образцы состоят из псевдобемита и аморфной фазы, стабилизированной продуктами неполного гидролиза исходных соединений. Последними, для соединений алюминия, синтезированных гидролизом изопропилата алюминия $i\text{-}Al(OC_3H_7)_3$, являются алюмоксаны. Непрореагировавшие фрагменты, входящие в структуру, могут оказывать стерическое влияние, тем самым обеспечивая большой порометрический объем (1,00 $см^3/г$) и высокие значения удельной поверхности (>500 $м^2/г$) полученного гидроксида алюминия. Для свежеосажденного образца из нитрата алюминия продуктами неполного гидролиза являются основные соли алюминия, которые способны заполнять поровое пространство и снижать

текстурные характеристики ($S_{BET}$ <10 $м^2/г$, $V_п$<0,1 $см^3/г$). Термообработка продуктов осаждения при 250-550˚С сопровождается увеличением удельной поверхности и объема пор, вследствие высвобождения пор от соединений азота. Для образцов гидролиза, напротив, термическая обработка привела к уменьшению параметров пористой системы. В обоих случаях, при температуре обработки 500 ˚С удельная поверхность составляла ~ 300 $м^2/г$, но для образца, полученного на основе продукта гидролиза изопропилата алюминия, порометрический объем выше в 5 раз.

В ходе исследования было выяснено, что оксид алюминия, полученный по алкоголятной технологии, обладает более высокий порометрический объем за счет влияния природы предшественника.

# ЗД-I-31
# Маршрут превращения карбонильных соединений при крекинге на цеолитных катализаторах совместно с углеводородами

Кузнецова Д.В., Дементьев К.И Паланкоев Т.А.
*Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва, Россия*
*dkuznecova@ips.ac.ru*

Переработка возобновляемого сырья в ценные продукты (компоненты топлив и сырье для нефтехимии) актуальна в рамках курса к устойчивому развитию экономики и заботе об окружающей среде. В частности, во множестве работ в последнее время показана перспективность переработки кислородсодержащих соединений из биосырья совместно с углеводородами в процессе крекинга на цеолитных катализаторах [1]. В этих условиях крекинг оксигенатов характеризуется практически нулевым выходом оксидов углерода (CO и $CO_2$), продуктов конденсации и кокса, а выход легких олефинов значительно возрастает. При обсуждении наблюдаемого эффекта в литературе в качестве причины такого изменения маршрутов превращения оксигенатов приводится протекание реакций переноса водорода, приводящих к насыщению кислородсодержащих соединений и отщеплению кислорода в составе воды. Тем не менее, коллективом авторов на примере модельных смесей были изучены закономерности крекинга смеси ацетон-углеводород на цеолитах Y и ZSM-5 [2]. Была предложена схема реакции, включающая присоединение ацетона в енольной форме к карбокатиону с образованием общего углеродного скелета и последующего крекинга образовавшегося промежуточного продукта (рис. 1).

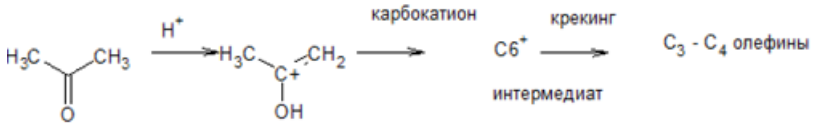



*Рис. 1. Предполагаемый общий маршрут превращения ацетона в условиях каталитического крекинга.*

Целью данной работы является дальнейшее уточнение предложенной схемы и её апробация при описании закономерностей крекинга прочих карбонильных соединений. В частности, были проведены эксперименты по каталитическому крекингу модельных смесей гексан – бутанон-2 и гексан – фурфурол. Так как бутанон-2 в виде индивидуального реагента превращается аналогично ацетону – по пути альдольно-кротоновой конденсации и крекинга – то ожидается, что эффект от введения этого соединения в углеводород будет аналогичен ацетону. В свою очередь фурфурол значительно отличается по своей структуре и свойствам от ацетона и бутанона-2, соответственно, закономерности его превращения могут быть иными.

Полученные данные свидетельствуют об аналогичном ацетону эффекту от введения бутанона в углеводород: помимо подавления образования оксидов углерода и кокса из оксигената, снижается выход пропана и возрастает выход бутиленов по сравнению с превращением только углеводорода, что наглядно иллюстрируется снижением отношения пропан/пропилен и бутаны/бутилены, соответственно, с 0,4 и 1,0 до практически нулевых в диапазоне конверсии 0-20 %(рис. 2).

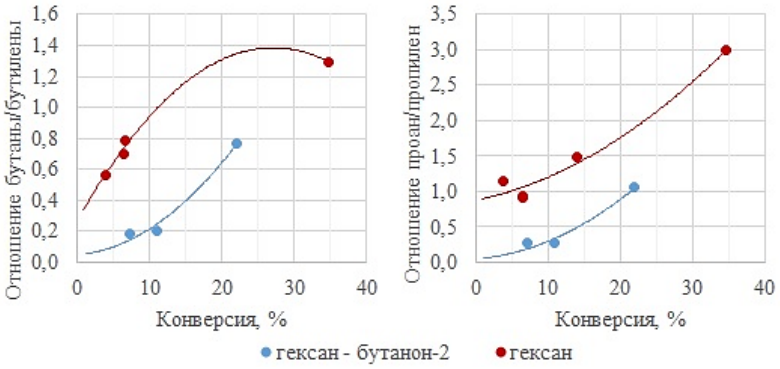



*Рис. 2. Отношение парафины/олефины в газообразных продуктах*

В свою очередь, добавка фурфурола не приводит к наблюдаемым для ацетона и бутанона-2 эффектам. Более того, среди продуктов крекинга данной модельной смеси обнаружены CO и фуран, выход которых близок к рассчитаному выходу по аддитивности, что указывает о преимущественно независимом превращении реагентов на поверхности цеолита.

Таким образом, было показано, что при каталитическом крекинге модельной смеси гексан – бутанон наблюдаются аналогичные ацетону эффекты изменения выхода продуктов превращения, которые объясняются предложенной авторами ранее схемой превращения. Отсутствие взаимодействия фурфурола и гексана в этих условиях также свидетельствует в пользу данной схемы и указывает на ключевую роль в превращении енольной формы оксигената, образовать которую фурфурол не способен в силу своего строения.

**Благодарности**: Работа выполнена в рамках Госзадания ИНХС РАН.

**Литература:**

[1] S. D. Stefanidis, K. G. Kalogiannis, A. A. Lappas // Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment. 2018. Vol. 7. P. 1–18.

[2] Palankoev T. A., Dement'ev, K. I., Kuznetsova, D. V., Bondarenko, G. N., Maximov, A. L. //*ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. 2020. Vol. 8. P. 10892–10899.

# ЗД-II-1
# Особенности строения фталоцианиновых комплексов рения

Агагусейнова М.М.
*Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, Баку, Азербайджан*
*minira_baku@yahoo.com*

Применение фталоцианинов (Pc) и фталоцианинов металлов (PcM) в промышленных технологиях связано с их функциями как катализаторов, красителей. Они являются перспективными материалами для датчиков газа и электроники, для солнечных батарей, фотоэлектрических материалов, молекулярных полупроводников и т.д. [1,2]. Ионы металлов, расположенные в центре фталоцианиновых лигандов, существенно влияют на физические и химические свойства целых комплексов. Введение объемных кольцевых заместителей в планарные фталоцианины, которые характеризуются π-π-переходами, сильно влияют на электронные свойства фталоцианинов, могут уменьшить это наложение (из-за стерических затруднений), изменить препятствия растворимости и доступность единственного местоположения, необходимого для катализа. Электроно акцепторные заместители приводят к легко восстанавливаемым комплексам Pc. Все эти уникальные физические, химические свойства фталоцианинов обусловлены особенностями строения их молекул [3-8]. Низкая растворимость полученных комплексов затрудняла их выделение в индивидуальном состоянии, что привело к появлению множества противоречивых данных об их структуре. Комплексы фталоцианина синтезируются с использованием высококипящих растворителей, в спиртовом растворителе в присутствии органического основания и на основе синтеза свободного лиганда. Установлено, что введение объемных трет-бутильных групп во фталоцианиновое кольцо значительно увеличивает растворимость комплексов в обычных органических растворителях, а также их термическую стабильность при нагревании на воздухе. Однако работы, связанные с синтезом тетра-трет-бутилзамещенных фталоцианинов рения, единичны, и представленные данные противоречивы.

В настоящей работе проведен синтез фталоцианинов рения реакцией трет-бутилфталодинитрила с перренатом аммония и изучены структурные особенности полученных комплексов. УФ / видимые спектры полученных комплексов показывают полосы поглощения, характерные для металлофталоцианина. ЭПР бензольных растворов выделенных продуктов характеризовались двумя основными полосами при ~ 370 и ~ 700 нм. Сателлиты при 630 и 670 нм хорошо разрешаются, что характерно для мономерных форм фталоцианинов. Полоса Q при λmax. ~ 700 нм относится к разрешенному (π-π* переходу). Также наблюдается второй разрешенный переход π-π* (полоса B) около 340 нм, простирающийся до синего цвета видимого спектра. Плечи на λмакс. ~ 670 нм и 630 нм - электронно-колебательные переходы. Интенсивная полоса Q возникает из-за дважды вырожденного перехода между основным состоянием $A_{1g}$ и первым возбужденным синглетным состоянием, имеющим симметрию $E_u$. Расщепление Q-полосы можно объяснить более низкой симметрией молекул в комплексах. Это может привести к различным взаимодействиям дипольных моментов между макроциклом Pc и аксиальным лигандом Re = O и, как следствие, к меньшему вырождению первого возбужденного состояния. Наблюдали ИК-полосы поглощения, общие для спектров основного фрагмента Pc, такие как (C = C аром.) при 1608 $см^{-1}$. Новые полосы, которые не наблюдаются в спектрах $PcH_2$, наблюдались в спектрах PcReO. Эти новые колебания, подчеркнутые в ИК-данных полученных

комплексов, включают колебания (C = O) при (1675-1690 $см^{-1}$). Также наблюдаются другие новые сигналы с разными значениями в области спектров отпечатков пальцев (800-1400 $см^{-1}$). Однако однозначного отнесения к растяжению связи Re = O в комплексах нельзя предполагать из-за хорошо известной множественности ИК-поглощения Pcs в этой области. Одной из важных особенностей ИК-спектров полученных комплексов является наличие полосы 945 $см^{-1}$, соответствующей связи Re = O. Отсутствие полос в диапазоне 3100–3700 $см^{-1}$ свидетельствует об отсутствии в комплексах OH-групп.

Для спектров ЭПР комплексов, выделенных из растворов бензола, наблюдается узкий, слегка асимметричный сигнал с g-фактором, равным 2.004, и шириной ΔH ~ 0.8 мТл, характерный для молекул фталоцианина. Каких-либо сигналов, характерных для разделенных порошков парамагнитных комплексов со связью Re = O, и их бензольных растворов не обнаружено. Отсутствие сигналов ЭПР для комплексов рения со связью Re = O свидетельствует, прежде всего, о диамагнитности образующихся комплексов.

Синтез фталоцианинов рения проводили взаимодействием трет-бутилфталодинитрила с перренатом аммония, структурные особенности полученных комплексов изучены с помощью ИК-, УФ / видимого спектров и ЭПР. Было показано, что полученные комплексы содержат высококовалентную группу Re = O и не демонстрируют спектров ЭПР, характерных для парамагнитных комплексов рения с ренильной связью. Установлено, что появление полосы 945 $см^{-1}$ в ИК спектрах комплексов фталоцианинов рения связано с ренильной связью в комплексе. Был сделан вывод, что осевая доступность ренильного центра в сочетании с высокой растворимостью комплекса в различных растворителях делает комплекс 4- (t-Bu) 4PcReO интересной молекулой для каталитических применений. Ионы рения, координированные с тетрапиррольными лигандами, могут проявлять различные состояния окисления и спина, и исходная информация о взаимосвязи между их электронными конфигурациями и структурами лигандов может быть полезна для предсказания более широких применений этих комплексов в будущем.

**Литература:**

[1] N. B. McKeown, Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function, Cambridge University Press, Cambridge (1998).
[2] A. B. P. L. C. C Leznoff (Ed.): Phthalocyanine: Properties and Applications, VCH Publishers, New York (1996).
[3] H.-J. Lee, W. W. Brennessel, J. A. Lessing, W. W. Brucker, V. G. Young Jr, S. M. Gorun, Chem. Commun. (2003) 1576.
[4] B. A. Bench, A. Beveridge, W. M. Sharman, G. J. Diebold, J. E. van Lier, S. M. Gorun, Angew.Chem. Int. Ed. 41 (2002) 748.
[5] Hanack M., Kamenzin S., Kamenzin C. Subramanian L.R. // Synthetic Metals 2000 V110 №2. P.93.
[6] Capobianchi A., Paoletti A.M., Pennesi G. Et.al.//İnorg. Chem. 1994.V.33. №21. P.46
[7] Balkus K.J., Eissa M., Levado R.//J.Am.Chem.Soc. 1995.V.117. №43.P.1753.
[8] Ziener U., Durr K., Hanack M.//Synth.Met.1995. №71.P.2285.

## ЗД-II-2
## Фентон-подобные железосодержащие катализаторы на основе биогенного кремнезема из плодовых оболочек риса

Арефьева О.Д.[1,2], Васильева М.С.[1,2], Писарцева А.И.[1], Красицкая С.Г.[1], Самусь М.А.[1]
*1 – Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия*
*2 – Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия*
*arefeva.od@dvfu.ru*

Гетерогенный фото-Фентон процесс является одним из перспективных методов очистки воды от загрязнителей различной природы. В качестве Фентон-подобных катализаторов предлагается применять разнообразные материалы, но наиболее перспективными являются катализаторы на инертных носителях. В качестве носителя для создания Фентон-подобных катализаторов применяют диоксид кремния. Получать такие катализаторы можно различными методами, среди которых наиболее широкое распространение получили золь-гель метод [1] и пропитка кремнезема соединениями железа [2]. Источником диоксида кремния могут быть как минеральные соединения (SBA-15 [1, 2], Si CS-2050 [3], кварц [4]), так и кремнефильные растения, такие как рис, хвощи, ковыль, овёс и т.д. Отходы рисового производства (плодовые оболочки и солома) являются одним из основных источников биогенного кремнезема благодаря его высокому содержанию.

В настоящей работе рассматриваются условия синтеза методами пропитки и золь-гель техники Fe-содержащих материалов на основе биогенного аморфного диоксида кремния из плодовых оболочек риса (рисовой шелухи – RH) и фотокаталитические свойства в реакциях деградации органических загрязнителей (фенола, щелочного лигнина и красителя метилового оранжевого) в условиях облучения УФ и солнечным светом в присутствии пероксида водорода (фото-Фентон процесс).

Fe-содержащие материалы были получены на основе биогенного аморфного кремнезема из рисовой шелухи методом пропитки с последующей обработкой при температурах 25°C (Fe/RH-$SiO_2$-25), 100°C (Fe/RH-$SiO_2$-100) и 300°C (Fe/RH-$SiO_2$-300). Методами ИК-спектроскопии, рентгенофазового и рентгеноспектрального анализов установлено, что на их поверхности находятся оксиды и гидроксиды железа(III) в различных кристаллических формах. Наилучшие результаты показал катализатор Fe/RH-$SiO_2$-300 в присутствии пероксида водорода, УФ и солнечного света [5]. Степень деградации фенола системой УФ/солнечное облучение/Fe/RH-$SiO_2$-300/$H_2O_2$ достигла 90 %. Показана возможность применения Fe/RH-$SiO_2$-300 в присутствии пероксида водорода, УФ и солнечного облучения для разложения лигнина щелочных гидролизатов рисовой шелухи. Установлено, что для эффективного протекания процесса необходима инициирующая стадия УФ-облучения и дальнейшее воздействие солнечным светом. Катализатор является достаточно стабильным – остаточная концентрация железа в растворе после фотокаталитической деструкции составила от 2,69 до 4,96 мг/л [6].

Одними из перспективных материалов, способных прочно удерживать ионы железа, являются полиметаллоорганосилоксаны (ПМОС), ценные свойства которых определяются наличием в составе силоксановой цепи атомов металла [7, 8]. В связи с этим комбинирование

полиферрофенилсилоксана (ПFеФС) с инертной матрицей из биогенного кремнезема позволило получить эффективные и стабильные гетерогенные Фентон-подобные катализаторы. Экспериментально установлено, что ПFеФС и композиты $SiO_2$/ПFеФС могут быть использованы в качестве Фентон-подобных катализаторов для разложения метилового оранжевого в нейтральной среде при воздействии УФ-светом в присутствии пероксида водорода. Высокую каталитическую активность проявили ПFеФС и композит с соотношением ПFеФ : $SiO_2$ = 1 : 1. Но в качестве Фентон-подобных гетерогенных катализаторов более предпочтительно использование композита ПFеФ : SiO2 = 1 : 1 вследствие частичной замены более дорогостоящего и менее экологичного полимера на биогенный аморфный диоксид кремния, получаемый из отходов производства риса – рисовой шелухи [9].

Фентон-подобные катализаторы RH-Fe и RH-Fe-300 были синтезированы золь-гель методом. Образец RH-Fe-300 был дополнительно прокален при 300$^{o}$C. Методами ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа показано, что в обоих случаях образцы содержат силикатные структуры и находятся в аморфном состоянии. Полученные Fe-содержащие катализаторы обнаружили фотокаталитическую активность в реакции деградации фенола в присутствии пероксида водорода при облучении УФ и солнечным светом. Большую активность проявил катализатор RH-Fe-300 из-за наличия $Fe_2O_3$ в матрице кремнезема в аморфной форме. Катализаторы RH-Fe и RH-Fe-300 являются более устойчивыми при воздействии солнечного света, УФ-свет способствует выщелачиванию ионов железа(III) в раствор. Установлено, что катализатор RH-Fe-300 оказывает влияние на разрушение фенольных соединений в реакции деградации лигнина щелочных гидролизатов рисовой шелухи в условиях облучения солнечным светом в присутствии пероксида водорода [10].

Результаты проведенных исследований показали, что Фентон-подобные катализаторы на основе аморфного диоксида кремния из плодовых оболочек риса являются довольно стабильными и эффективными для окисления широкого спектра загрязнителей различной природы

**Литература:**

[1] Zhong X., Royer S., Zhang H.et al. // Sep. Purif. Technol. 2011. Vol. 80. P. 163-171.
[2] Bailiche Z., Cherif L., Royer S. et al. // MATEC Web of Conferences. 2013. Vol. 5. Art. 040033.
[3] Espro C., Marini S., Galvagno S. // International Journal of Applied Chemistry. 2016. Vol. 12. P. 713-726.
[4] Hanna K., Kone T., Medjahdi G. // Catal. Commun. 2008. Vol. 9. P. 955-959.
[5] Арефьева О.Д., Васильева М.С., Земнухова Л.А. и др. Химическая технология. 2019. № 13. С. 611-615.
[6] Arefieva O.D., Vasilyeva M.S., Zemnukhova L.A. et al. Environ. Technol. 2019.
[7] Аликовский А.В., Красицкая С.Г., Мирочник А.Г. и др. Журн. общ. химии. 2012. Т. 82. С. 62-68.
[8] Krasitskaya S.G., Alikovsky A.V. Russ. J. Gen. Chem. 2010. Vol. 80. P. 245-249.
[9] Арефьева О.Д., Самусь М.А., Писарцева А.И. и др. Химическая безопасность. 2020. Т 4. С. 117-130.
[10] Arefieva O.D., Vasilyeva M.S., Kuryavy V.G. et al. Water Sci. Technol. 2020. V. 81. P. 2189-2201.

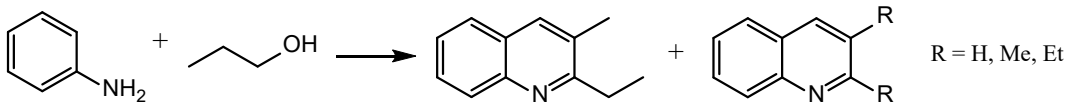
# ЗД-II-3
# Синтез хинолинов в присутствии промотированных металлами иерархических цеолитов

Артемьева А.С.[1], Мартынова М.Ю.[2], Ивлев А.К.[2], Григорьева Н.Г.[1,2]
*1 – Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа, Россия*
*2 – Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия*
*artones@mail.ru*

Хинолин и его производные широко применяются в органической химии в качестве базовых структур для различных биологически активных молекул и функциональных материалов [1].

Традиционные методы синтеза хинолинов - Дебнера-Миллера, Комба, Пфитцингера, Фридлендера и др. [2] - основаны на взаимодействии карбонильных соединений с анилином или его производными в присутствии гомогенных катализаторов. Данные методы характеризуются многостадийностью, использованием дорогих, токсичных или нестабильных реагентов, невозможностью регенерации катализатора.

С целью разработки более эффективного и экологически безопасного метода синтеза хинолинов в работе исследованы каталитические свойства модифицированных переходными металлами иерархических цеолитов FAU в реакции анилина с н-пропанолом:




Основными продуктами реакции являются 2-этил-3-метилхинолин, а также хинолин, метилхинолины, 2-этилхинолин, 2,3-диметилхинолин. Кроме хинолинов, в реакционной массе идентифицированы алкиланилины и «тяжелые» соединения.

Синтез проводили на установке проточного типа при 300 - 500 °С, объемной скорости подачи реагентов 0.1 - 2 $ч^{-1}$, мольном соотношении анилин : н-пропанол = 1:1-5.

Установлено, что в реакции анилина с пропанолом высокую активность проявили образцы цеолита Na-FAU, промотированные никелем, железом, молибденом, медью. Конверсия анилина составляет 50 - 80 %, суммарная селективность образования хинолинов достигает 80 %.

Исследовано влияния реакционных условий на конверсию анилина и селективность образования продуктов в присутствии наиболее эффективных катализаторов. Найдены условия получения хинолинов с максимальным выходом.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФ в лице Минобрнауки России Грантом ФЦП №2019-05-595-000-058 с использованием оборудования ЦКП «Агидель» УФИЦ РАН.

**Литература:**

[1] Kulkarni A., Török B.// Green Chemistry. 2010. Vol. 12. P. 875.
[2] S.M. Prajapati [et al.] // RSC Adv. 2014. Vol. 4. P. 24463-24476.

## ЗД-II-4

# Применение сверхмощных импульсов микроволнового излучения для обработки $Pd/Al_2O_3$ катализаторов дегидрирования циклоалканов

Ахмадуллина Н.С.[1], Скворцова Н.Н.[2], Шишилов О.Н.[3], Гусейн-заде Н.Г.[2], Образцова Е.А.[4], Борзосеков В.Д.[2], Кончеков Е.М.[2], Малахов Д.В.[2], Степахин В.Д.[2], Шварц А.Л.[1]

*1 – Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Москва, Россия*

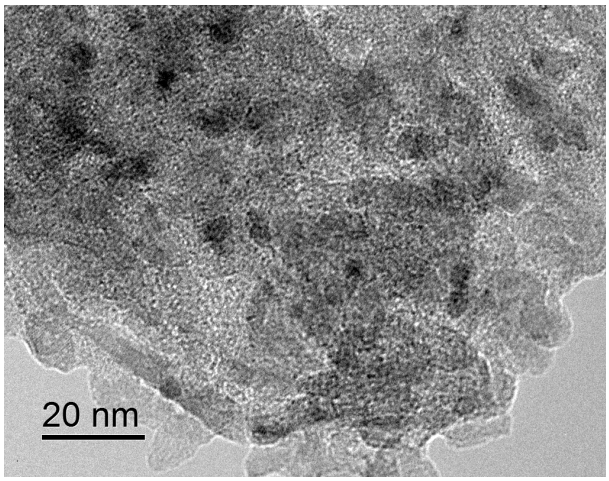
*2 – Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, Москва, Россия*

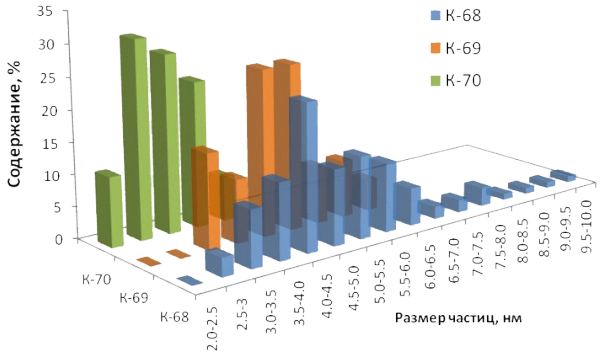
*3 – МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

*4 – Институт биоорганической химии им. М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова Российской академии наук, Москва, Россия*

*nakhmadullina@mail.ru*

Катализаторы $Pd/Al_2O_3$ представляют собой один из наиболее распространённых типов катализаторов трансфера водорода – процессов гидрирования и дегидрирования. Как правило, катализаторы содержат от 0.1 до 2% металла по массе, металл находится на поверхности оксидного носителя в виде частиц размером от нескольких нанометров до 15-20 нм. В данной работе был приготовлен ряд катализаторов $Pd/Al_2O_3$ с содержанием металла 0.1, 0.5 и 1.0% путём пропитки носителя (порошок γ-$Al_2O_3$) растворами карбонилкарбоксилатов палладия $Pd_n(\mu\text{-}CO)_n(\mu\text{-}RCO_2)_n$. Было показано, что распределение по размерам и средний размер частиц зависят от заместителя R в карбоксилатном лиганде (рис. 1).




**K-68: R = $CF_3$**
**K-69: R = $CMe_3$**
**K-70: R = Et**

*Рисунок 1. ПЭМ-изображение $Pd/Al_2O_3$ (слева) и распределение частиц палладия по размерам при различных R в прекурсоре (справа). Содержание металла 0.5 масс. %.*

Полученные катализаторы дополнительно обрабатывались импульсами микроволнового излучения (МВИ), генерируемыми гиротроном (75 ГГц/0.8 МВт), мощностью 250 кВт и длительностью 4 мс. Обработка велась с использованием плазмохимического комплекса, описанного в [1,2]. Было показано, что при поглощаемой энергии от 1 Дж/г Pd наблюдается пробой, сопровождающийся свечением и появлением в оптических эмиссионных спектрах характерных линий Pd. Данные ПЭМ и РФЭС подтверждают, что распределение и средний размер частиц не изменяются, а зарядовое состояние Pd (соотношение $Pd^0/Pd^{2+}$) меняется мало (58/42 до обработки и 52/48 после) (рис. 2). Была определена активность полученных катализаторов $Pd/Al_2O_3$ в реакции дегидрирования метилциклогексана (МЦГ). Катализаторы

подвергались предварительному восстановлению $H_2$ (300°C, 3 ч). Длительность опыта составляла 3 ч при температуре 350 °C. Результаты для серии катализаторов, приготовленных с использованием карбонилпропионата палладия (R = Et) в качестве предшественника, приведены в таблице 1.

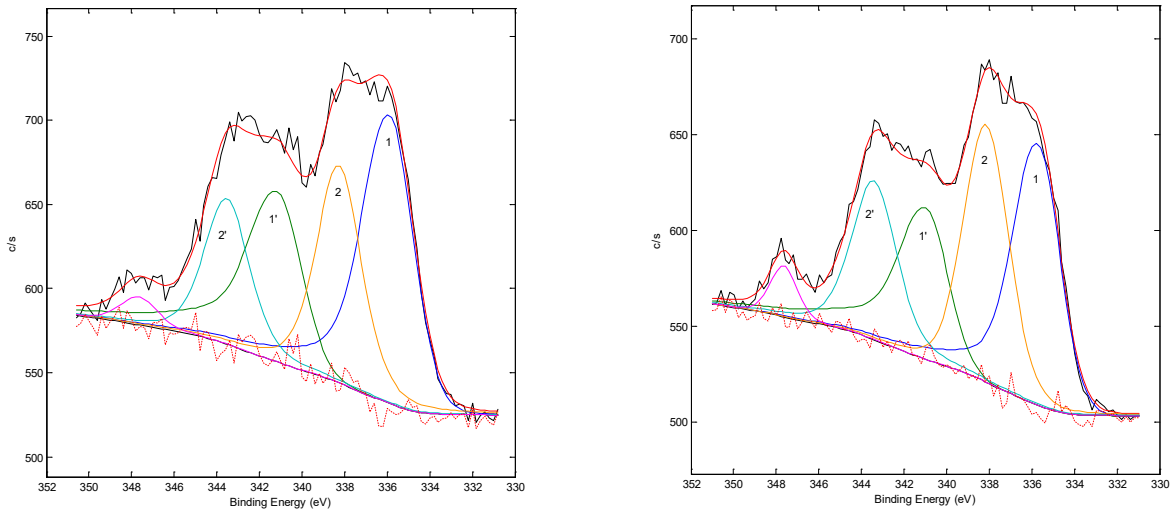



*Рисунок 2. Спектры РФЭС Pd 3d5/2 для образца 1.0%Pd/$Al_2O_3$ до (слева) и после (справа) обработки импульсами МВИ (1-1' – $Pd^0$, 2-2' – $Pd^{2+}$).*

*Таблица 1. Результаты дегидрирования МЦГ в присутствии катализаторов Pd/$Al_2O_3$,*

| № | Катализатор | T, °C | Степень превращения МЦГ, мол.% | Селективность по толуолу, мол.% | Селективность по $H_2$, мл.% | Скорость выделения водорода, ммоль/г(кат)/мин |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0.1%Pd/$Al_2O_3$ | 350 | 21,11 | 40,31 | 40,37 | 0,066 |
| 2 | 0.5%Pd/$Al_2O_3$ | 350 | 25,68 | 76,59 | 76,60 | 0,153 |
| 3 | 1.0%Pd/$Al_2O_3$ | 350 | 31,15 | 67,45 | 67,81 | 0,163 |
| 4 | 0.1%Pd/$Al_2O_3$-G* | 350 | 22,46 | 43,46 | 41,48 | 0,072 |
| 5 | 0.5%Pd/$Al_2O_3$-G | 350 | 28,19 | 79,72 | 79,74 | 0,175 |
| 6 | 1.0%Pd/$Al_2O_3$-G | 350 | 34,28 | 77,78 | 77,35 | 0,205 |

*Индексом G отмечены образцы после обработки импульсами МВИ.

Как можно видеть, обработка СВЧ импульсами гиротрона приводит к незначительному, но фиксируемому, приросту рабочих характеристик катализаторов. В отсутствие изменений в размерах частиц металла и их зарядовом состоянии можно предположить, что пробой и образование плазмы ведёт к удалению с поверхности частиц металла остаточных органических соединений. Это означает, что обработка импульсами МВИ может быть также использована для удаления отложений углерода с поверхности частиц металла катализатора, т.е. для регенерации отработанного катализатора после его закоксовывания.

**Благодарности:** Работа выполнена в рамках реализации федерального проекта «Разработка технологий управляемого термоядерного синтеза и инновационных плазменных технологий».

**Литература:**

[1] Akhmadullina N.S., Skvortsova N.N., Obraztsova E.A., et al. // *Chem. Phys.* **2019**, *516*, 63–70.
[2] Skvortsova N.N., Shishilov O.N., Akhmadullina N.S., et al. // *Ceram. Int.* **2021**, *47(3)*, 3978–3987.

# ЗД-II-5
# Эффективные фотокатализаторы на основе диоксида титана, модифицированного вольфрамом

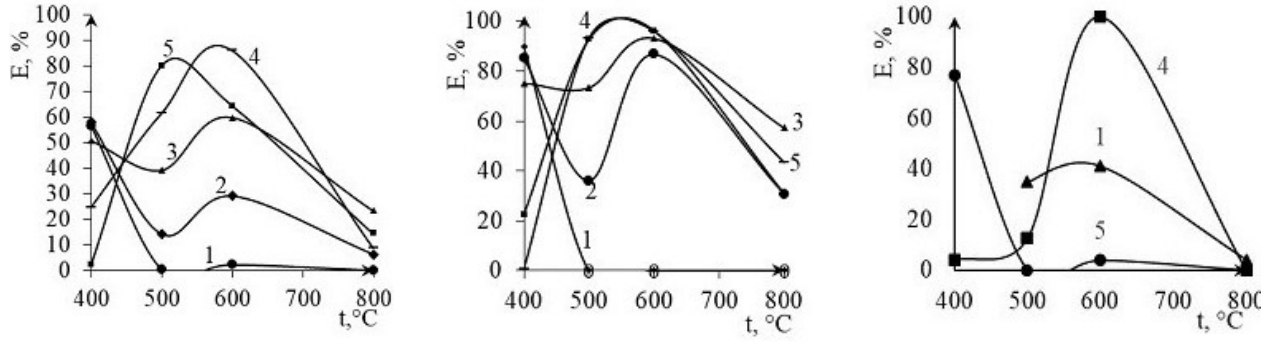
Беликов М.Л., Сафарян С.А.
*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, Россия*
*m.belikov@ksc.ru*

Полупроводниковый фотокатализ получил новый виток развития после новаторской работы Fujishima A. и Honda K. [1], где показана возможность фотокаталитического расщепления воды на диоксиде титана при облучении ультрафиолетовым (УФ) светом. Диоксид титана обладает рядом характеристик: химическая устойчивость, нетоксичность, устойчивость к фотокоррозии, доступность, дешевизна. Однако, несмотря на достоинства, диоксид титана вследствие значительной ширины запрещенной зоны ($E_g$ = 3.2 эВ для анатаза и $E_g$ = 3.0 эВ для рутила) фотокаталитичсеки активен лишь при облучении УФ-светом, что ограничивает его применение в естественных условиях.

Расширение спектрального диапазона фотокаталитической активности (ФКА) в более длинноволновую область спектра достигается модифицированием диоксида титана анионными или катионными примесями [2-5].

В ряде работ [6,7] отмечалось увеличение ФКА диоксида титана, модифицированного вольфрамом при разложении различных органических соединений.

Авторами были синтезированы фотокаталитически активные композиты на основе диоксида титана, модифицированного вольфрамом в широком диапазоне [8], ФКА которых, при облучении видимым светом, значительно превышала ФКА $TiO_2$ схожего генезиса и $TiO_2$ (P-25) фирмы Degussa (Германия) по отношению к различным красителям [9, 10]. На рисунке 1 показана ФКА данных материалов на примере фотокаталитической деструкции ферроина, метиленового синего и анилина. Из рисунка видно, что максимальную ФКА демонстрируют образцы, модифицированные 10-30 мас.% W и прокаленные при 600°C.




Ферроин Метиленовый синий Анилин

*Рис. 1. Зависимость ФКА (E, %) $TiO_2$ от температуры термообработки при содержании W в диоксиде титана, мас%: 1-0; 2-5; 3-10; 4-20; 5-30, на примере различных красителей.*

Наиболее универсальным фотокатализатором является образец 600-W-20, где 600 – это температура термообработки, W – это модификатор, 20 – степень модифицирования, мас.%.

На примере образца 600-W-20 показано, что его ФКА в цикле, в случае регенерации после каждого цикла, стабильна и держится на высоком уровне [10].

Таким образом, материалы на основе диоксида титана, модифицированного вольфрамом (10-30 мас. %), являются эффективными фотокатализаторами, активными при облучении видимым светом.

Работы по расширению областей применения полученных фотокаталитических материалов продолжаются.

**Литература:**

[1] Fujishima A., Honda K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode / Nature. 1972. V. 238. P. 37–38.
[2] Nowotny M. K., Sheppard L. R., Bak T., Nowotny J. Defect Chemistry of Titanium Dioxide. Application of Defect Engineering in Processing of TiO2-Based Photocatalysts// J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. P. 5275-5300.
[3] Yalcin Y., Kilic M., Cina, Z. $Fe^{3+}$-doped $TiO_2$: A combined experimental and computational approach to the evaluation of visible light activity // Applied Catalysis B. 2010. V.99. P. 469-477.
[4] Furubayashi Y., Hitosugi T., Yamamoto Y., Inaba K., Kinoda G., Hirose Y., Shimada T., Hasegawa T. A transparent metal: Nb doped anatase $TiO_2$ // Applied Physics Letters. 2005. V.86. №22. P. 252101.
[5] El-Bahy Z.M., Ismail A.A., Mohamed R.M. Enhancement of titania by doping rare earth for photodegradation of organic dye (Direct blue) // Journal of Hazardous Materials. 2009. V. 166. P. 138-143.
[6] Chai, S. Y., Kim, Y. J., & Lee, W. I. (2006). Photocatalytic $WO_3/TiO_2$ nanoparticles working under visible light. Journal of electroceramics, 17(2-4), 909-912.
[7] Song, K. Y., Park, M. K., Kwon, Y. T., Lee, H. W., Chung, W. J., & Lee, W. I. (2001). Preparation of transparent particulate $MoO_3/TiO_2$ and $WO_3/TiO_2$ films and their photocatalytic properties. Chemistry of materials, 13(7), 2349-2355.
[8] Патент 2435733 России, МПК C01G23/053, B82B1/00, B01J21/06 (2006.01). Способ получения фотокаталитического нанокомпозита, содержащнго диоксид титана / Седнева Т.А., Локшин Э.П., Беликов М.Л., Калинников В.Т. Заявл. 20.07.10. Опубл. 10.12.2011. Бюл. 34.
[9] Седнева Т.А., Локшин Э.П., Беликов М.Л. Адсорбция ферроина фотокаталитическими материалами на основе $TiO_2$ / Неорганические материалы. - 2012. - Т.48. - № 5. - С. 1-8.
[10] Адсорбционные и фотокаталитические свойства диоксида титана, модифицированного вольфрамом / Неорганические материалы. 2021. Т. 57. № 2 . С.154-162.

# ЗД-II-6
# Добавки на основе смешанных Me (Zn, Co, Cu, Ce), Mg, Al - оксидов для снижения содержания оксидов серы в газах регенерации катализатора крекинга

Бобкова Т.В., Потапенко О.В., Сорокина Т.П., Доронин В.П., Дмитриев К.И., Гилязутдинов Д.Б.
*Центр новых химических технологий ИК СО РАН,*
*Институт катализа СО РАН, Омск, Россия*
*tvchern@ihcp.ru*

При каталитическом крекинге сырья с высоким содержанием серы возникает проблема увеличения выбросов оксидов серы $SO_x$ в составе газов регенерации катализатора [1]. Данные оксиды обладают ярко выраженными кислотными свойствами и являются основным источником загрязнения атмосферы. Взаимодействие оксидов серы с парами воды приводит к образованию кислотных осадков и к значительному ухудшению экологии [2]. Поэтому непрерывно ужесточаются нормы, ограничивающие выбросы оксидов $SO_x$ в атмосферу.

Очистка дымовых газов и обессеривание сырья являются эффективными средствами контроля выбросов $SO_x$ и содержания серы в бензине крекинга, но эти процессы трудоемки и капиталоемки. В настоящее время признано, что наименее дорогостоящей и наиболее удобной альтернативой является использование катализатора, снижающего выбросы $SO_x$, как добавки к используемому катализатору крекинга [3], которые можно вносить непосредственно в регенератор, либо использовать как часть катализатора. Смешанные Mg, Al - оксиды могут образовывать с оксидами серы (особенно с $SO_3$) устойчивые соединения – сульфаты, которые в условиях восстановительной среды реактора разлагаются с образованием сероводорода и оксида.

Целью данной работы является исследование катализаторов крекинга с добавками для снижения содержания оксидов серы в газах регенерации. Для достижения поставленной цели выполнены испытания этих катализаторов в условиях крекинга сырья с повышенным содержанием сернистых соединений, а также регенерации данных катализаторов в воздухе.

Исследованы образцы катализаторов крекинга, отличающиеся друг от друга введенной в композицию добавкой смешанного Mg, Al - оксида. Проведено варьирование соотношения Mg : Al в смешанном оксиде (от 0,32 : 1 до 6,99 : 1, соответственно) и его содержания в композиции (от 2,5 до 10,0 мас. %), а также выполнено исследование добавок модифицированных двухвалентным металлом (Zn, Co, Cu, Ce) смешанных Mg, Al - оксидов. В катализаторах серии кат-1 содержание цеолита Y составляет 18 мас. %, в катализаторах кат-2 – 25 мас. %.

Введение смешанного Mg, Al - оксида позволяет снизить процент серы сырья, перераспределяемый в сернистый газ, который рассчитывается как отношение массы серы в газах регенерации к массе серы в сырье. С увеличением соотношения Mg к Al в смешанном оксиде уменьшается процент серы, перешедший из сырья в $SO_x$. Увеличение соотношения Mg к Al от 0,32 до 6,99 в смешанном оксиде приводит к снижению процента серы от 7,12 до 3,02 % (рис. 1, 2). Использование чистого оксида магния позволяет снизить долю до

2,65 мас. %. Увеличение содержания смешанного Mg, Al - оксида до 10,0 мас. % (Mg : Al = 6,99 : 1), позволяет снизить процент серы сырья, перешедший в $SO_2$ (рис. 3) до 2,67 мас. %.

Модифицирование смешанных Mg, Al - оксидов другими металлами приводит к снижению эффективности добавок в снижении содержания оксидов серы в газах регенерации (рис. 4).

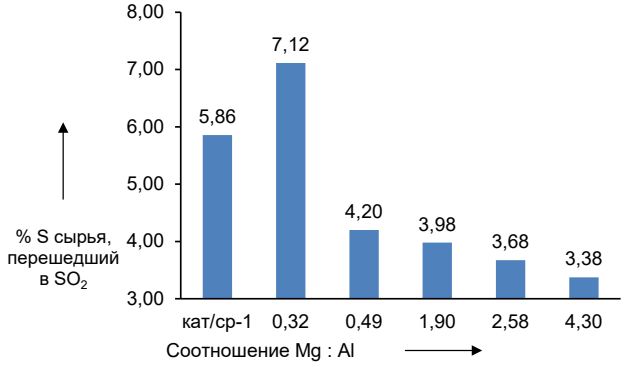



*Рис. 1. Изменение процента серы сырья, перешедшего в $SO_2$, при низком содержании смешанного Mg, Al – оксида в катализаторе*

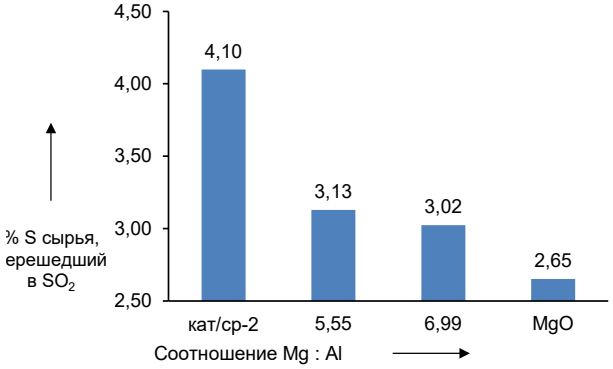



*Рис. 2. Изменение процента серы сырья, перешедшего в $SO_2$, при высоком содержании смешанного Mg, Al – оксида в катализаторе*

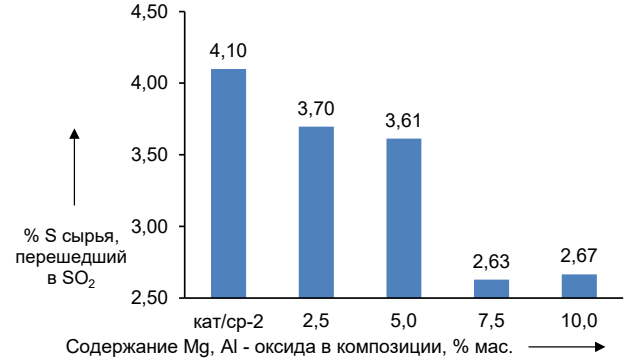



*Рис. 3. Изменение процента серы сырья, перешедшего в $SO_2$, в зависимости от содержания смешанного Mg, Al – оксида в катализаторе*

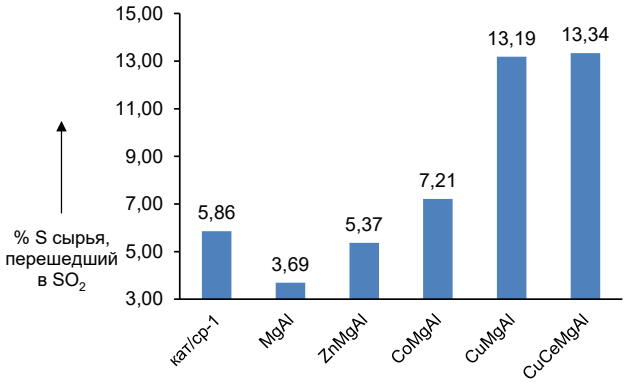



*Рис. 4. Изменение процента серы сырья, перешедшего в $SO_2$, в зависимости от внесенного Me в смешанный Mg, Al - оксид*

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект AAAA-A21-121011890074-4).

**Литература:**

[1] Каминский Э.Ф. Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты – Москва: Техника. 2001. 384 с.

[2] Mathieu Y., Tzanis L., Soulard M., Patarin J., Vierling M., Molière M. // Fuel Processing Technology. 2013. V. 114. P. 81-100.

[3] Bhattacharyya A., Yoo J.S. // Studies in Surface Science and Catalysis. 1993. V. 76. P. 531-562.

# ЗД-II-7
# Неокислительная конверсия метана в ароматические углеводороды на Zr-Mo/HZSM-5 катализаторах

Будаев Ж.Б.[1], Коробицына Л.Л.[2], Степанов А.А.[2], Восмериков А.В.[1,2], Курзина И.А.[1]
*1 – Томский государственный университет, Томск, Россия*
*2 – Институт химии нефти СО РАН, Томск, Россия*
*budaev17@mail.ru*

После открытия в 1993 г. неокислительной реакции дегидроароматизации (ДГА) метана катализаторы Mo/HZSM-5 стали рассматриваться как перспективные системы для превращения природного газа в ценные химические продукты. Метан может быть селективно преобразован в ароматические соединения на цеолитах типа HZSM-5 с добавкой молибдена. Для улучшения каталитических свойств этого катализатора проводят его дополнительное модифицирование различными элементами. В работе [1] использовали добавку циркония к цеолитному катализатору для повышения его ароматизирующей активности в процессе превращения этана и пропана. Целью данной работы являлось исследование влияния концентрации и способа введения циркония в катализатор 4Mo/HZSM-5 на его физико-химические и каталитические свойства в процессе ДГА метана.

Ранее нами было исследовано влияние добавки технического углерода в процессе синтеза цеолита на свойства получаемого на его основе катализатора 4Mo/HZSM-5 [2]. Добавка 1 % технического углерода в реакционную смесь при синтезе цеолита увеличивает активность катализатора 4Mo/HZSM-5 и его селективность в отношении образования ароматических углеводородов в реакции ДГА метана. Для проведения исследований на основе мезопористого катализатора 4Mo/HZSM-5 были получены образцы, содержащие различное количество циркония, введенного методами пропитки и твердофазного синтеза.

Катализаторы с мезопористой структурой получены согласно методике, описанной в работе [2]. Образцы с добавкой циркония готовили путем смешения в вибромельнице катализатора 4Mo/HZSM-5 с расчетным количеством наноразмерного порошка (НРП) циркония. Другая серия образцов получена методом пропитки мезопористого катализатора 4Mo/HZSM-5 водным раствором $ZrO(NO_3)_2 \cdot nH_2O$. Все катализаторы после модифицирования цирконием прокаливали при температуре 550 °C в течение 4 ч.

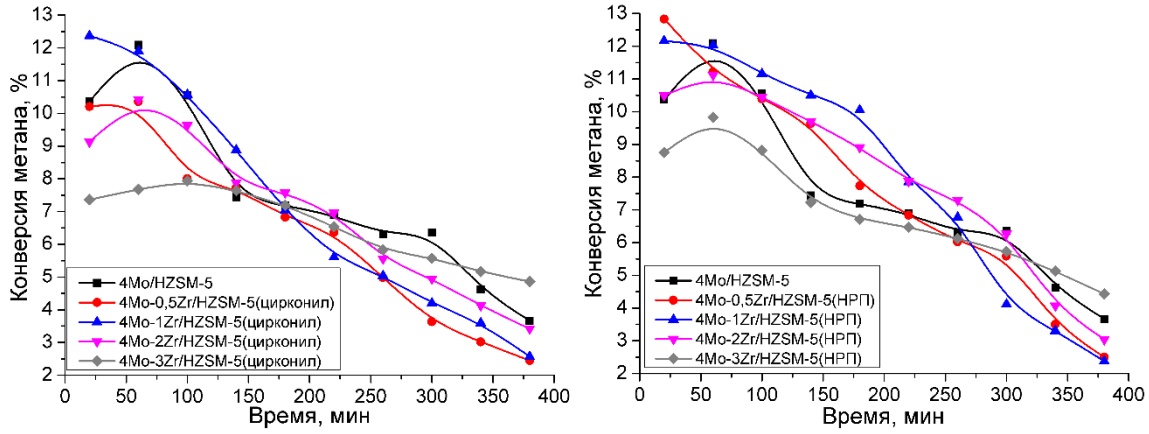
Кислотные свойства образцов исследовали методом термодесорбции аммиака, а их текстурные характеристики – методом низкотемпературной десорбции азота. Каталитические свойства образцов изучали в установке проточного типа с кварцевым реактором при температуре 750 °C и объемной скорости подачи метана 1000 $ч^{-1}$.

В таблице 1 представлены текстурные характеристики образцов, которые практически не изменяются при варьировании концентрации и способа введения Zr в катализатор 4Mo/HZSM-5. Результаты исследований по превращению метана на исследуемых катализаторах представлены на рисунке 1. Введение методом пропитки 1% Zr в катализатор 4Mo/HZSM-5 увеличивает его активность в конверсии метана в первые 150 мин. С

повышением концентрации Zr в катализаторе наблюдается снижение его начальной активности и рост стабильности работы.

*Таблица 1. Текстурные характеристики катализаторов*

| Катализатор | $S_{уд.(BET)}$, $м^2/г$ | Суммарный объем пор, $см^3/г$ | V(мезопор), $см^3/г$ | V(микропор), $см^3/г$ |
|---|---|---|---|---|
| 4Mo/HZSM-5 | 293 | 0,18 | 0,06 | 0,11 |
| 4Mo-0,5ZrHZSM-5 (цирконил) | 281 | 0,17 | 0,05 | 0,11 |
| 4Mo-1ZrHZSM-5 (цирконил) | 295 | 0,18 | 0,06 | 0,11 |
| 4Mo-2ZrHZSM-5 (цирконил) | 288 | 0,18 | 0,06 | 0,11 |
| 4Mo-3ZrHZSM-5 (цирконил) | 302 | 0,18 | 0,06 | 0,11 |
| 4Mo-0,5ZrHZSM-5 (НРП) | 290 | 0,17 | 0,07 | 0,10 |
| 4Mo-1ZrHZSM-5 (НРП) | 285 | 0,17 | 0,06 | 0,10 |
| 4Mo-2ZrHZSM-5 (НРП) | 295 | 0,17 | 0,06 | 0,10 |
| 4Mo-3ZrHZSM-5 (НРП) | 291 | 0,17 | 0,06 | 0,10 |




а) б)

*Рисунок 1. Изменение конверсии метана со временем работы катализаторов*

Аналогичные зависимости наблюдаются для образцов, полученных методом твердофазного синтеза. Однако можно отметить, что последние образцы, при одинаковой концентрации введенного циркония, обладают большей активностью по сравнению с пропиточными катализаторами. Таким образом, изменяя количество и способ введения циркония в катализатор Mo/HZSM-5 можно получать системы, обладающие повышенной активностью и стабильностью в реакции ДГА метана.

**Благодарности:** Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования (проект номер 0721-2020-0037) и в рамках государственного задания Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

**Литература:**

[1] Восмерикова Л.Н., Волынкина А.Н., Восмериков А.В., Зайковский В.И. // НефтеГазоХимия. 2015. № 1. С. 37-41.

[2] Budaev Zh.B., Korobitsyna L.L., Meshcheryakov E.P., Vosmerikov A.V. // AIP Conference Proceedings. 2020. V. 2310. P. 020045-1-020045-4.

# ЗД-II-8
# Палладированный никель Ренея для катализа реакции Хека в водных средах

Бумагин Н.А.
*МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия*
*bna51@mail.ru*

На основе широко применяемого в катализе никеля Ренея (Ni-Ra) [1,2] разработаны магнитные полиметаллические гетерогенные катализаторы для проведения реакции Хека в водных средах. Дизайн новых катализаторов заключается в нанесении палладия и меди на частицы никеля Ренея. Наличие оболочки из меди позволяет увеличить устойчивость никелевой основы при катализе в водно-основных средах при высокой температуре. В ходе поисковых исследований была разработана усовершенствованная методика получения никеля Ренея, заключающаяся в применении ультразвука на стадии травления щелочью никель-алюминиевого сплава. Нанесение на Ni-Ra палладия и защитного медного покрытия проводят 2-мя способами. По первому способу вначале на никель Ренея наносят медное покрытие при действии водного раствора $CuCl_2$. Затем полученный **Ni-Ra@Cu** обрабатывают необходимым количеством $Na_2PdCl_4$ и получают композит **Ni-Ra@Cu@Pd** (**1**). По второму способу никель Ренея сначала обрабатывают $Na_2PdCl_4$, затем - $CuCl_2$ и получают композит **Ni-Ra@Pd@Cu** (**2**). По данным атомно-абсорбционного анализа допированные палладием и медью образцы никеля Ренея (**1**) и (**2**) содержат по ~5 ммоль Cu/г и ~1 ммоль Pd/г. Общая методика нанесения меди и палладия на никель Ренея представлена на рис. 1.

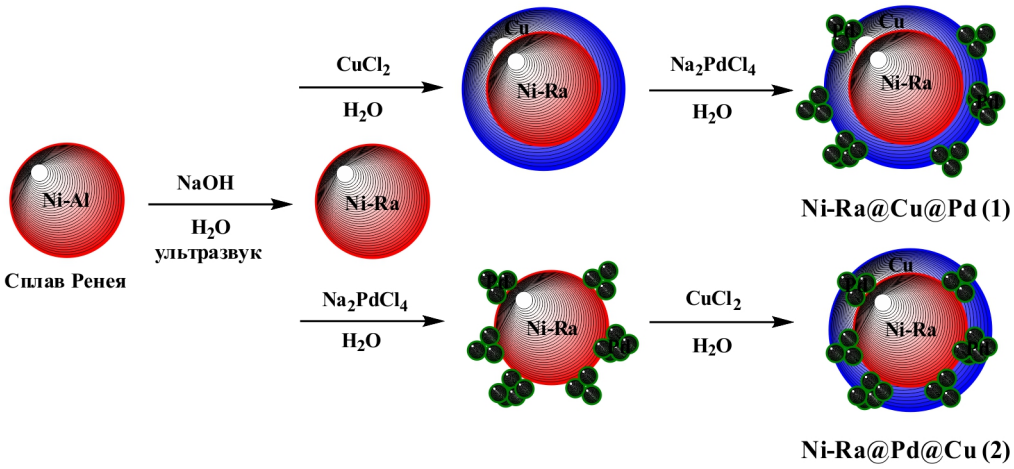



*Рис. 1. Схема синтеза палладированных композитов никеля Ренея*

По данным СЭМ микроскопии и ЭДС анализа полученных образцов медь и палладий равномерно распределены по поверхности никеля Ренея (рис. 2).

На примере взаимодействия акриловой кислоты и *н*-бутилакрилата с арилгалогенидами показано, что допированные Pd и Cu композиты (**1,2**) являются эффективным и многоразовыми катализаторами реакции Хека в воде. Реакции проводили на воздухе при использовании в качестве основания $K_2CO_3$, если хотя бы один из реагентов растворим в воде, или *комбинации $K_2CO_3$ с 20 мол% трибутиламина (в расчете на ArX) для водонерастворимых субстратов* в присутствии полиметаллических композитов на основе никеля Ренея (**1,2**) (**1 мол% Pd**). Активность новых катализаторов оказалась достаточно

высокой, чтобы за 30 мин (параметр не оптимизировался по арилгалогенидам) при 100 °C проводить реакции с участием арилиодидов и арилбромидов. Примеры некоторых синтезированных коричных кислот и бутилциннаматов представлены на схеме 2.

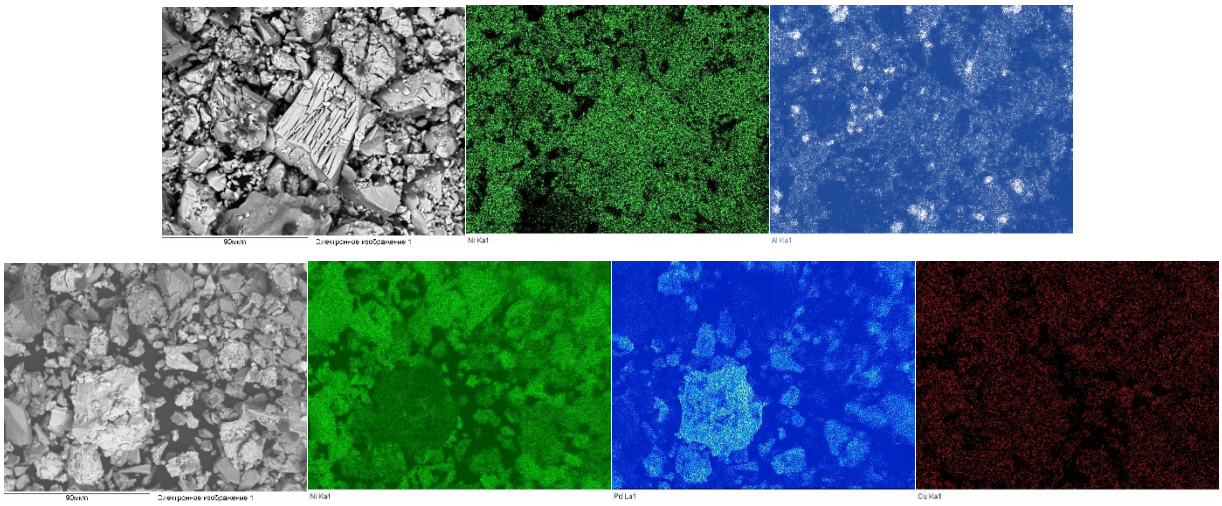


*Рис. 2. СЭМ микрофотографии образцов никеля Ренея и композита **Ni-Ra@Pd@Cu** (**2**) с картами распределения элементов*

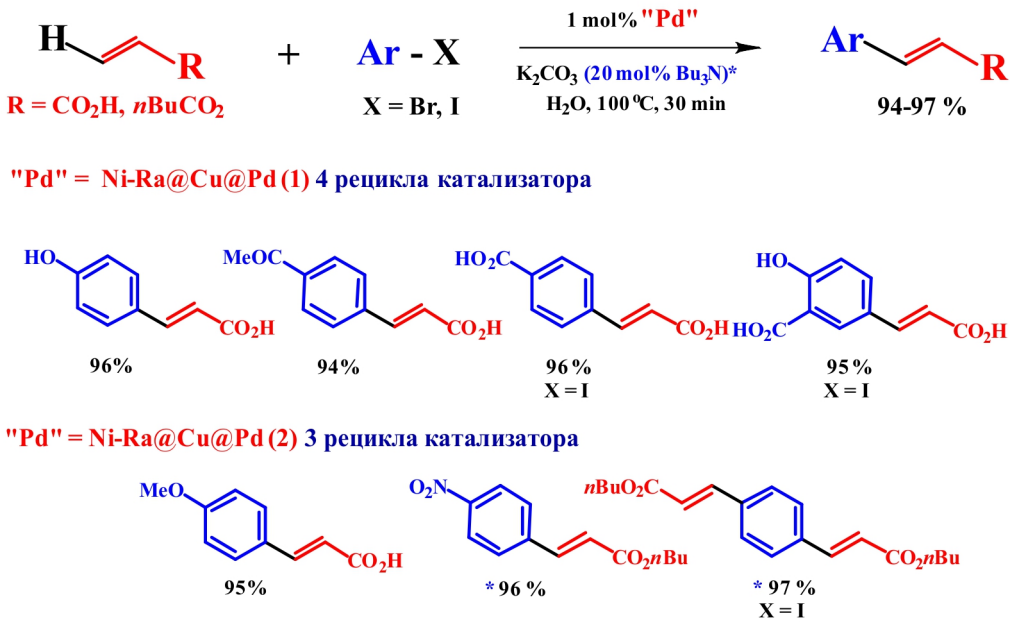



*Рис. 3. Синтез коричных кислот и бутилциннаматов при катализе **Ni-Ra@Cu@Pd** (**1**) и **Ni-Ra@Pd@Cu** (**2**) композитами*

Таким образом, палладированные композиты никеля Ренея являются эффективными и многоразовыми катализаторами реакции Хека, они позволяют проводить катализ в воде в отсутствие органических растворителей и инертной атмосферы.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант 20-08-00413.

**Литература:**

[1] M. Raney, 1925, *U.S. Patent* No 1,563,587.
[2] M. Raney, 1927, *U.S. Patent* No 1,628,190.

## ЗД-II-9
## Полиазотистые гетероциклические лиганды для катализа в водных средах

Бумагин Н.А.[1], Поткин В.И.[2], Алексеев Р.С.[1], Петкевич С.К.[2], Дикусар Е.А.[2]
*1 – МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия*
*2 – Институт физико-органической химии НАН Беларуси Беларусь, Минск*
*bna51@mail.ru*

В результате совместных исследований разработаны методы синтеза 1,2-азол-полиазотсодержащих гетероциклических лигандов: азанедиил-бисизоксазолил-(изотиазолил)карбоксамидов ($L^{1,2}$) и бис(азолил)карбоксамидов ($L^{3,4}$). Характерной особенностью новых лигандов является наличие в их составе нескольких совершенно разных по своим пространственным и электронным, а, следовательно, и координационным свойствам атомов азота. Первый тип лигандов содержит в молекуле пять атомов азота (два в гетероциклах и три экзоциклических), второй – по два атома азота в цикле и связующем мостике. Схемы синтезов лигандов представлены на рис. 1 и 2.

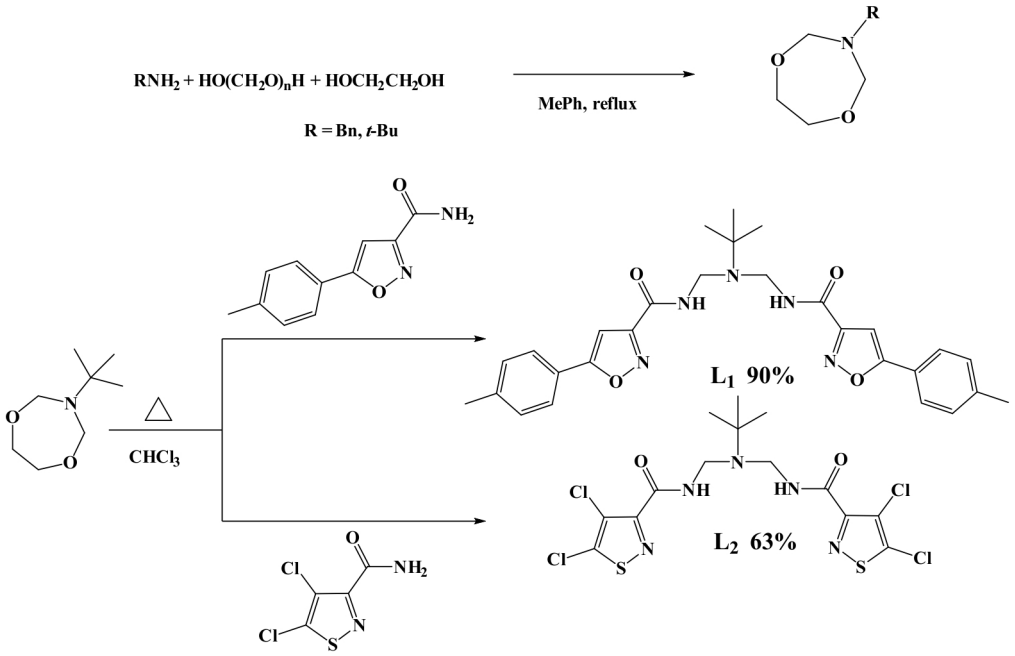



*Рис. 1. Схема синтеза N,N'-[(трет-бутилазанедиил)бис(метилен)]бис(1,2-азолил-3-карбоксамидов)*

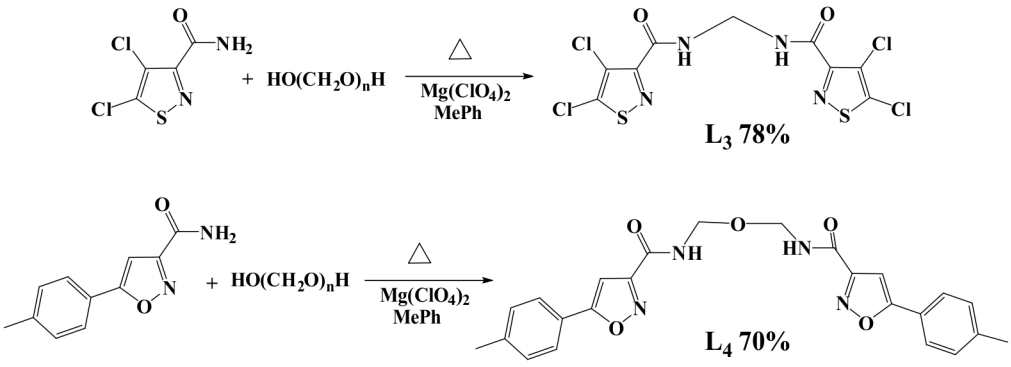
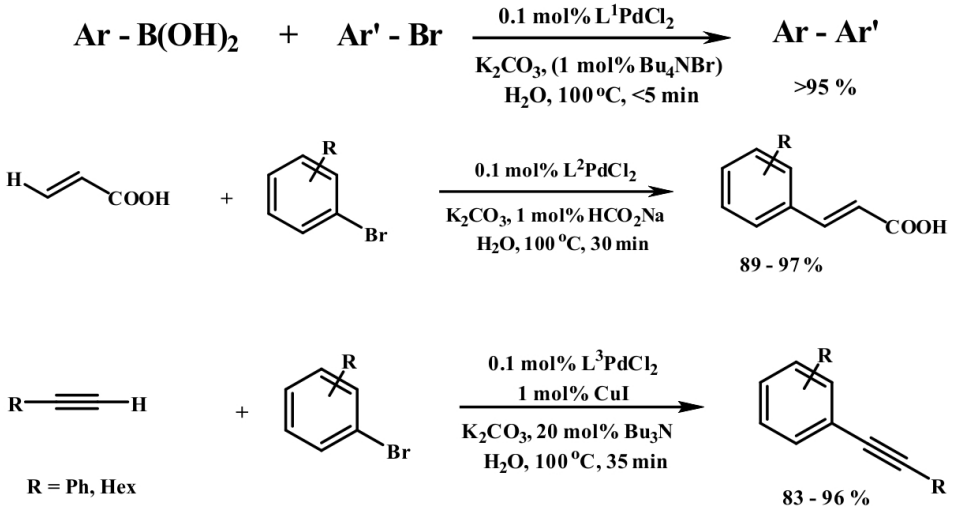



*Рис. 2. Схема синтеза бис(азолил)карбоксамидов*

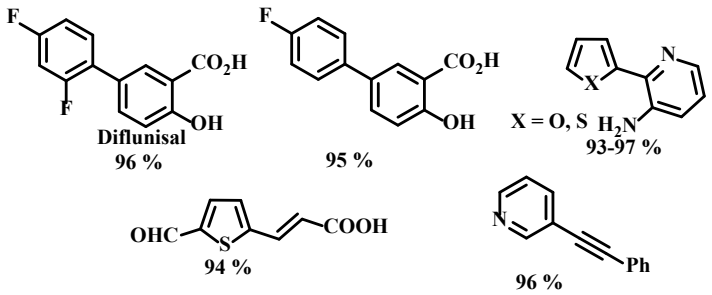
Синтез комплексов палладия проводили в смеси метанол с хлороформом, в котором полиазотистые лиганды **$L^{1-4}$** обладают достаточной растворимостью. При добавлении к раствору тетрахлорпалладата натрия в метаноле (0.05 М) растворов лигандов **$L^{1-4}$** в

хлороформе (0.025 M) (L:Pd=1:1) характерная темно-коричневая окраска $Na_2PdCl_4$ мгновенно переходит в желто-оранжевую, и в реакционных смесях (ТСХ) полностью исчезают исходные лиганды. По данным элементного анализа синтезированные комплексы, представляющие собой желто-коричневые порошки, имеют состав $LPdCl_2$.

Полученные комплексы палладия с полиазотистыми лигандами проявляют высокую каталитическую активность в реакциях Сузуки, Хека и Соногаширы в водных средах и позволяют синтезировать биарилы, коричные кислоты и арилированные ацетилены с высокими выходами.




Примеры синтезированных соединений представлены ниже.




Поскольку в присутствии новых катализаторов с полиазотистыми лигандами все изученные реакции протекают с высокими выходами, то для выделения и очистки продуктов реакций не требуется использовать дорогостоящие, трудоемкие и пожароопасные (из-за применения большого количества органических растворителей) ***хроматографические методы***.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 20-58-00005-Бел_а, и БРФФИ, грант Х20Р-017.

# ЗД-II-10
# Плазменно-электролитический синтез и исследование V, W–содержащих оксидно-фосфатных покрытий на титане для фото-Фентон деградации метилового оранжевого

Васильева М.С.[1,2], Лукиянчук И.В.[2], Яровая Т.П.[2], Иванов Н.П.[1]
*1 – Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия*
*2 – Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия*
*vasileva.ms@dvfu.ru*

В настоящее время загрязнение водных объектов промышленными сточными водами является серьезной экологической проблемой во всем мире. Наиболее перспективными технологиями разрушения широкого спектра токсичных загрязнителей являются безреагентные технологии очистки воды, основанные на «Advanced oxidation processes» (AOPs), среди которых наиболее изученным является гомогенный Фентон процесс [1-4]. Однако его применение весьма ограничено, поскольку реализуется он только в кислых средах (pH~3) и при высокой концентрации ионов железа (50–80 мг/л). В связи с этим в последнее время широко исследуются гетерогенные Фентон-катализаторы, в том числе не содержащие железо. В качестве альтернативы катализаторам на основе железа можно использовать системы, содержащие соединения металлов с переменной валентностью, например марганец, никель, кобальт и ванадий [3, 4].

Как правило, фотокаталитические материалы получают преимущественно в виде дисперсных частиц, в то время как для решения многих практических задач более приемлемо использовать фотоактивные пленки, иммобилизованные на твердых поверхностях, в том числе на металлах. Определенные возможности в синтезе на поверхности металлов разнообразных оксидных структур предоставляет метод плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) [5, 6], суть которого заключается в электрохимическом формировании поверхностных слоев на вентильных металлах и сплавах под действием искровых и микродуговых электрических разрядов. Под действием таких разрядов на поверхности анода протекают термолитические превращения компонентов электролита и их взаимодействия с оксидами обрабатываемого металла с образованием на поверхности соответствующих оксидных структур.

В настоящей работе приведены результаты исследования гетерогенных фото-Фентон катализаторов на основе V-, W-содержащих оксидных покрытий на титане, полученных методом ПЭО. Оксидные покрытия были получены в водных электролитах, содержащих 0,05 моль/л $Na_6P_6O_{18}$ и $NaVO_3$ и $Na_2WO_4$ в различных соотношениях. Покрытия были исследованы методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионного анализа, и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Фотокаталитическая активность оксидных покрытий была исследована в реакции разложения метилового оранжевого (МО) в присутствии 10 ммоль/л $H_2O_2$ в условиях освещения УФ- или видимым светом. Степень деградации МО повышается с увеличением соотношения $NaVO_3/Na_2WO_4$ в электролите, рис. После 180 мин облучения УФ- и видимым достигает 88% и

35% в присутствии ПЭО-покрытий, обогащенных ванадием. Было сделано предположение, что образование активных радикалов, ответственных за разложение МО, протекает через образование гидропероксидных поверхностных комплексов ванадия.

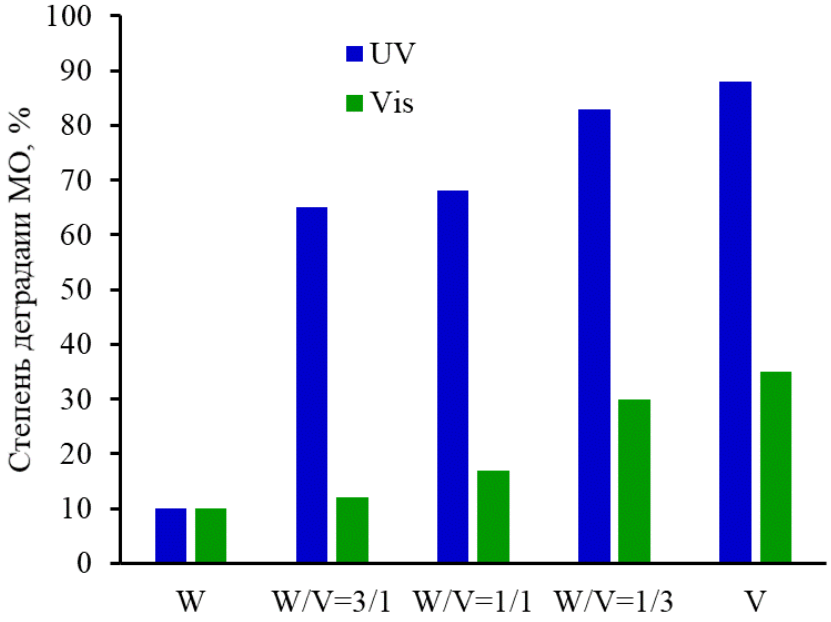



*Рис. Степень деградации МО (10 мг/л) в присутствии ПЭО-слоев, полученных в электролитах с различным содержанием W/V. C($H_2O_2$) = 10 ммоль/л, t = 180 мин*

Стабильность работы ПЭО-слоев оценивали путем определения количества ванадия, выщелоченного из катализатора во время разложения красителя. Уровень выщелачивания ванадия в значительной степени зависит от состава ПЭО-покрытий. Наиболее высокая концентрация ванадия была обнаружена в растворе после УФ облучения раствора МО с образцом, не содержащем вольфрама (41.2 мг/л), тогда как выщелачивание ванадия из образцов, полученных в электролитах с соотношением W/V =1:1 и 3:1 не превышало 0.5 мг/л. Следовательно для очистки воды от органических загрязнений в качестве фото-Фентон гетерогенных фотокатализаторов, работающих в нейтральной среде, наиболее перспективными являются оксидные покрытия на основе смешанных оксидов вольфрама и ванадия.

**Благодарности:** Работа выполнена в рамках госзадания Института химии ДВО РАН, тема № 0265-2019-0001.

**Литература:**

[1] Arslan I., Balcioglu I.A. // Dyes Pigment. 1999. V.43. P. 95–108.
[2] Wang N.N., Zheng T., Zhang G.S. et al. // J. Environ. Chem. Engin. 2016. V. 4. P. 762–787.
[3] Bokare A.D., Choi W. // J. Hazard. Mater. 2014. V. 275. P. 121–135.
[4] Gurulakshmi M., Selvaraj M., Selvamani A. et al. // Appl. Catal. A-Gen. 2012. V. 449. P. 31–46.
[5] Руднев В.С. // Защита металлов. 2008. Т. 44. С. 283-292.
[6] Walsh F.C., Low C.T.J., Wood R.J.K. et al. // Trans. Inst. Metal Finish. 2009. V. 87. P. 122-135.

# ЗД-II-11
# Влияние цеолитной добавки с различным соотношением Si/Al на активность CoMo-катализаторов в реакциях стерически-затрудненных молекул

Виноградов Н.А.[1], Савинов А.А.[1], Пимерзин Ал.А.[1,2], Веревкин С.П.[1]
*1 – Самарский государственный технический университет, Самара, Россия*
*2 – РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, Москва, Россия*
*nikkodym@gmail.com*

Максимально полное удаление нежелательных компонентов, например соединений серы и азота, из нефтяного сырья и особенно из тяжелых фракций является сложной и актуальной задачей современной нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. Становится все труднее производить чистое топливо, отвечающее строгим требованиям, из сырья все более низкого качества с использованием традиционных катализаторов гидропереработки. Одним из подходов к повышению каталитической активности является модифицирование носителя цеолитными добавками [1]. Добавление цеолитов в носитель позволяет повысить скорость превращения стерически-затрудненных молекул, таких как 4,6-диметилдибензотиофен (4,6-ДМДБТ), за счет интенсифицирования пути реакции с предварительной изомеризацией. Изучение влияние свойств цеолитной добавки на активность катализаторов гидропроцессов является актуальной задачей.

Для синтеза катализаторов были получены носители на основе $Al_2O_3$, модифицированные цеолитами Y с соотношением Si/Al 2,5 и 15. Носители и катализаторы были охарактеризованы методами порошковой рентгеновской дифракции, $NH_3$-ТПД, ТПВ, ПЭМ и РФЭС. CoMo-катализаторы на основе полученных носителей были приготовлены пропиткой по влагоемкости и исследованы в реакции стерически-затрудненного модельного соединения (4,6-ДМДБТ) в проточных условиях.

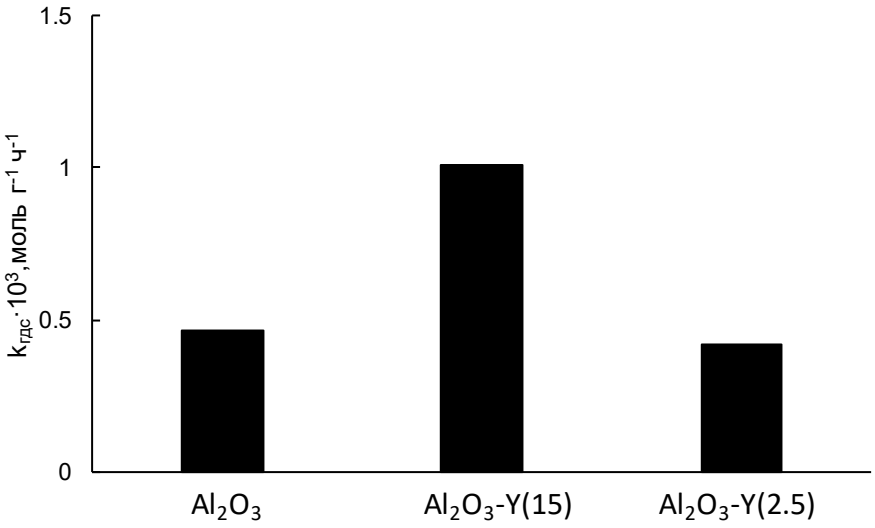



*Рис. 1. Константы скорости реакции ГДС 4,6-ДМДБТ на полученных катализаторах*

Добавление небольшого количества (10% мас.) цеолита с высоким соотношением Si/Al значительно повышает активность катализатора, по сравнению с обычным катализатором на основе $Al_2O_3$. При этом использование цеолитной добавки с низким соотношением Si/Al не приводит к увеличению скорости реакции, однако увеличивается доля продуктов

изомеризации и трансалкилирования 4,6-ДМДБТ. Подобное различие может быть связано с различиями кислотных свойств используемых цеолитов. Цеолит с низким соотношением Si/Al имеет более слабые кислотные центры и меньшее число кислотных центров типа Брёнстеда, способствующих протеканию реакции гидрогенолиза.

**Благодарности:**
Исследования выполнены при финансовой поддержке Правительства Российской Федерации, постановление № 220, грант 14.Z50.31.0038.

**Литература:**
[1] Solís D. //Catalysis today. 2006. Т. 116. №. 4. С. 469-477.

# ЗД-II-12
# Исследование метатезиса непредельных углеводородов $C_2$-$C_4$ на высокомодульных цеолитных катализаторах

Голоднова Д.А., Кузичкин Н.В.
*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия*
*golodnova.dasha@outlook.com*

Непрерывный рост спроса на полимерные материалы способствует увеличению потребления непредельных углеводородов - одного из основных источников сырья для получения полимеров. В настоящее время большая часть лёгких олефинов производится из ископаемых источников, главным образом путем парового крекинга насыщенных углеводородов и каталитического крекинга нефтяных фракций. На данный момент сохраняется потребность в новой эффективной, экологичной и экономически выгодной технологии производства пропилена и этилена. Важным фактором является возможность переориентации производства (с этилена на пропилен и наоборот) в зависимости от изменяющихся потребностей рынка. Наиболее перспективным направлением является метатезис олефинов.

Работа направлена на изучение метатезиса смеси непредельных углеводородов $C_2$-$C_4$, полученных конверсией метанола. Исследование проводилось на комбинированной установке (Рис. 1).

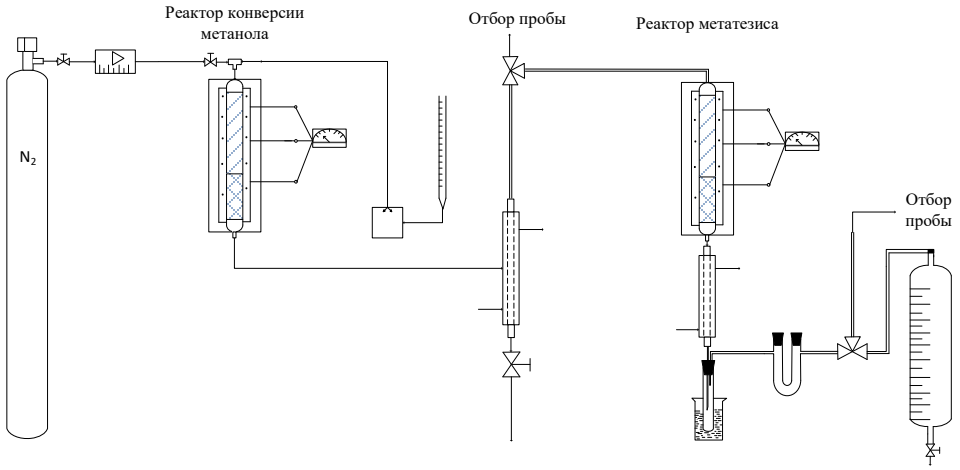



*Рис. 1. Схема лабораторной установки*

Анализ литературных данных [1] показывает, что значительную эффективность в качестве катализаторов метатезиса демонстрируют высокомодульные цеолиты. В связи с этим исследовалась возможность модификации поверхности катализатора ZSM-5 (с силикатным модулем 280) путём нанесения фосфора и металлов VI группы [2]. Тестирование катализаторов осуществлялось в реакторе со стационарным слоем катализатора. Контроль состава сырья и продуктов осуществлялся посредством газовой хроматографии.

## ЗД-II-12

**Литература:**

[1] Jong-Won Jun, Tae-Wan Kim. // Selective and stable production of ethylene from propylene over surface-modified ZSM-5 zeolites. Catalysis Today. 2017

[2] Frederic Lefebvre, Yassine Bouhoute, Kai C. Szeto, Nicolas Merle, Aimery de Mallmann, Régis Gauvin and Mostafa Taoufik. // Olefin Metathesis by Group VI (Mo, W) Metal Compounds http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.69320

# СД-II-13
# Энантиоселективное гидрирование кетокислот с переносом водорода на Rh катализаторах

Горюнова В.Д., Ниндакова Л.О.
*Иркутский национальный исследовательский технический университет, Иркутск, Россия*
*veronic-g@mail.ru*

Асимметрическое восстановление ненасыщенных соединений открывает возможности для получения хиральных продуктов высокой оптической чистоты. По этой причине этот процесс стал одним из самых популярных инструментов в асимметрическом синтезе и используется для получения разнообразных органических продуктов, представляющих собой ценные интермедиаты для получения медицинских препаратов [1].

Среди методов, которые в настоящее время используются для этой цели, процесс гидрирования с переносом водорода (ГПВ) занимает одну из лидирующих позиций, и по значимости занимает второе место сразу после асимметрического гидрирования молекулярным водородом. Синтез и применение новых лигандов, обеспечивающих хиральное окружение для эффективной работы катализаторов, одна из проблем асимметрического катализа. Если в гомогенном катализе получены исключительные результаты с применением хорошо известных PP- , NN- и N,O-лигандов, S-содержащие лиганды использовались значительно реже [2].

В работе была исследована каталитическая система {[Rh (COD) Cl] $_2$ - $N^1$, $N^2$-бис (тиофен-2-ил-метил) циклогексан-1,2-диамин – основание} в реакции АГПВ (асимметрическое гидрирование с переносом водорода) прохиральных соединений: ацетофенона и эфиров кетокислот (метилпирувата, метилбензоилформиата), основание - *t*-BuOK или KOH, источник водорода *i*-PrOH. Синтез лиганда (R,R)-$N^1$,$N^2$-бис(тиофен-2-ил-метил)циклогексан-1,2-диамин проводили по схеме:

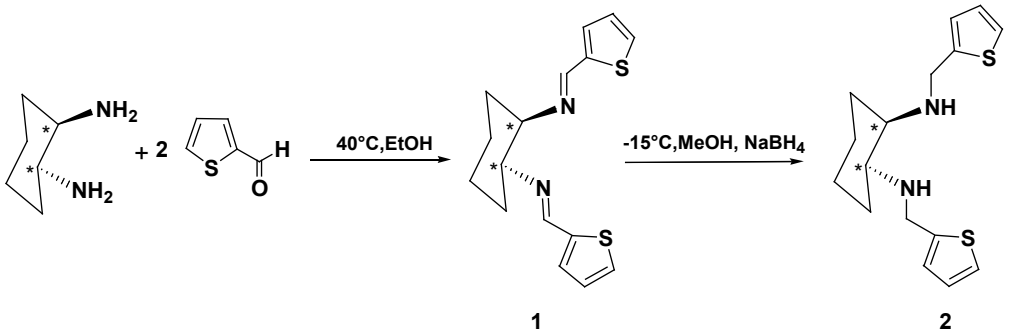



*Схема. Синтез (1R,2R) -$N^1$,$N^2$-бис-(тиофен-2-ил-метил)циклогексан-1,2-диамина, (R,R-2)*

Были проведены сравнительные опыты по АГПВ ацетофенона и эфиров кетокислот (метилпирувата, метилбензоилформиата) а) на каталитических системах приготовленных из диаминовх хлоридных комплексов родия, полученных *in situ*, и б) на системах, в которых были предварительно сформированы наночастицы $Rh_n$ (по данным ПЭМ ВР) в присутствии хирального (1R,2R) -$N^1$,$N^2$-бис-(тиофен-2-ил-метил)циклогексан-1,2-диамина. Исследования показали, что скорость реакции на диаминовых комплексах Rh ниже в сравнении со скоростью реакции на наночастицах. Введение в систему полимеров поливинилпирролидона

(PVP) и перекрестно-сшитого поливинилпирролидона (CL PVP) приводит к появлению индукционного периода (рисунок 1), который возникает из-за трудности восстановления комплекса родия [Rh (COD) Cl] $_2$ до Rh (0) в случае применения диаминового хлоридного комплекса.

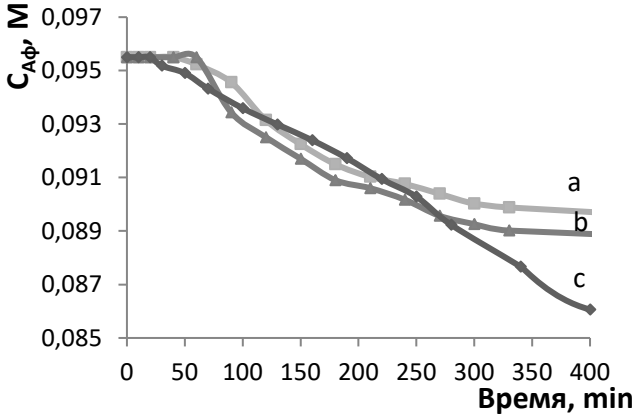



*Рис. 1. Кинетические кривые гидрирования АФ на {[Rh (COD)Cl]$_2$ - (R,R) – 2-основание} ([АФ]=0.095 М; [Rh] =0.55 мМ); основание t-BuOK; стабилизатор: PVP (a), CL PVP (b), без стабилизатора (c)*

Близкие значения избытка энантиомера S - (-) - 1-фенилэтанола в «гомогенной» системе (49,6%) и в АГПВ на наночастицах Rh (60,2%) указывают на возможную однотипность активных центров по их природе в изученных каталитических системах.

**Благодарности:** Работа поддержана Иркутским Национальным Исследовательским Техническим Университетом [грант № 04-ФПК-19].

**Литература:**

[1] Zhang X.-Q. , Li Y.-Y., Zhang H., Gao J.-X.// Tetrahedron Letters. 2007. Т.18. С. 2049–2054
[2] Mellah M., Voituriez A., Schulz E. //Chem. Rev. **2007,** 107, 5133–5209
[3] Öztürk B. Ö., Öztürk S. // Molecular Catalysis. 2020. 110640. С. 480

# ЗД-II-14
# Зависимость фракционного состава продуктов оксикрекинга вакуумного газойля от температуры

Гусейнова Э.А.
*Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности (АГУНП), Баку, Азербайджан*
*elvira_huseynova@mail.ru*

Несомненный научный и практический интерес вызывает исследование влияния технологических параметров, в частности, температуры окислительного каталитического крекинга (оксикрекинга) вакуумного газойля [1,2] на показатели получаемых продуктов.

Так, чтобы оценить качественный состав жидких продуктов превращения вакуумного газойля как сложных смесей в условиях оксикрекинга, использовали их фракционный состав, т.е. температурные пределы выкипания отдельных фракций. Полученные данные послужили основой для построения кривых ИТК и установления потенциального содержания в катализате отдельных фракций. Полученные кривые фракционного состава (рис. 1) позволили выявить выявлены потенциалы четырех фракции в соответствии с принятыми в промышленности их температурными интервалами начала и конца кипения: I фракция – от $C_5$ до 195(200) °C, II фракция – от 195(200) до 300°C, III фракция – от 300 до 420°C и IV фракция – выше 420°C (рис.).

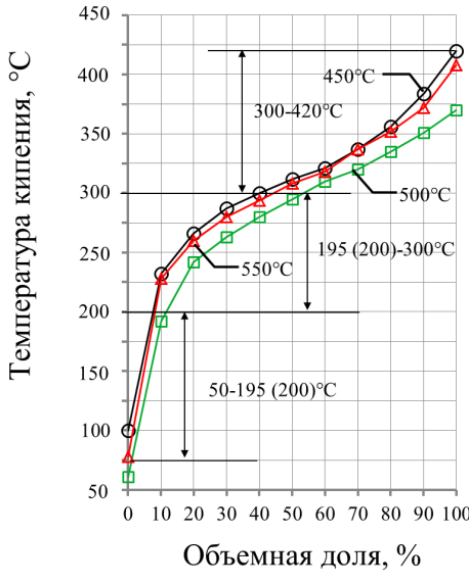



***Рис**. Зависимость фракционного состава жидкого катализата от температуры. (Условия процесса: длительность 900 сек, степень ок. – 1%, время контакта – 1,7 сек.)*

Данные о влиянии температуры можно проиллюстрировать следующим образом (рис.1 а): последовательность фракций относительно содержания I, II и III фракций (50-195(200) °C, 195(200)-300°C и 300- 420°C соответственно) идентична: 500°C > 550°C >450°C. Присутствие фракции >420°C в исследуемом интервале температур проведения оксикрекинга обнаружено не было. На этот факт следует обратить внимание, так как в продуктах традиционного каталитического крекинга на долю фракции >420°C приходится не менее 3% масс. Также среди характерных особенностей влияния температурного режима, необходимо отметить

разницу в температурах начала и конца кипения жидкого катализата. Наименьшая температура начала и конца кипения характерна для продуктов, полученных при 500°С и составляет 61 и 370°С соответственно. Наибольшие показатели отмечены у продуктов 450°С температурного режима (100 и 420°С соответственно). Судя по этим отличиям получаемые, при различных технологических условиях ведения процесса оксикрекинга, фракции, имеют значительно отличающийся углеводородный состав.

Таким образом, полученные значения фракционного состава I фракции позволяют заключить, что получаемые в ходе процесса оксикрекинга при температурах 500 и 550°С, они могут использоваться в качестве базовых компонентов товарного бензина. В частности, на это указывает содержание легких фракций (10%): при том 500°С-ная I фракция полностью удовлетворяет пусковым требованиям, предъявляемым к летним сортам бензинов, а 550°С-ная может быть дополнительно компаундирована бутаном. Также 50%-ная точка I фракции 500°С-ного оксикрекинга хоть ненамного, но все-таки ниже, чем у 550°С, что указывает на более однородный состав рабочей фракции, который при эксплуатации позволит обеспечить равномерное распределение горючей смеси по отдельным цилиндрам, устойчивую работу двигателя и лучшую приёмистость. Содержание тяжелых углеводородов («хвостовая фракция», от $t_{90}$ до к.к.) в I фракциях, полученных при всех исследуемых температурах оксикрекинга ниже, требуемых по стандартам (ГОСТ 2084-77), но у полученной при 500°С-ном оксикрекинге оно минимально (8°С), что является еще одним фактором, указывающим на высокое качество данного компонента. Добавление его в товарный бензин повысит его качество, экономичность, снизит склонность к конденсации и темп изнашивания деталей двигателя.

Указанный интервал значений температуры кипения II фракции полностью соответствует таковым для результатов определения фракционного состава дизельного топлива, например, по (ГОСТ Р 52368-2005 (ЕН 590:2009).

**Литература:**

[1] E. A. Guseinova, K. Yu. Adzhamov & S. R. Safarova *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 129, pages 925 – 939(2020)

[2] E. A. Guseinova, L. A. Mursalova, N. N. Bagirova & K. Yu. Adzhamov *Petroleum Chemistry,* volume 59, pages180 – 185(2019)A.

# ЗД-II-15
# Влияние условий процесса оксикрекинга вакуумного газойля на физико-химические свойства получаемых фракций

Гусейнова Э.А.
*Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности (АГУНП), Баку, Азербайджан*
*elvira_huseynova@mail.ru*

Результаты, полученные за последние 6 лет работы нашей исследовательской группой, под руководством профессора К.Ю.Аджамова, свидетельствуют о том, что каталитический крекинг в присутствии кислорода (оксикрекинг) является принципиально новым и перспективным направлением переработки тяжелых нефтяных фракций [1,2]. Базирующийся на традиционной технологии, он позволяет получать фракции, в составе которых присутствуют кислородсодержащие (спирты, эфиры, кетоны), а также ароматические углеводороды, что в перспективе означает значительный рост практической значимости и расширения направлений использования продуктов оксикрекинга не только в качестве топлива, но и в нефтехимического сырья.

*Таблица*

*Влияние технологических условий процесса оксикрекинга на физико-химические показатели фракций*

| № опыта | Режим оксикрекинга | | | | Жидкие фракции оксикрекинга | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | I фракция (50-195(200) °C | | | II фракция 195(200) -300°C | | | III фракция 300- 420°C | | | | IV фр. >450°C |
| | Температура, °C | Длительность, сек | Степень окисления, % | Время контакта, сек | Плотность при 15 °C, кг/м$^3$ | Давление насыщенных паров по Рейду, кПа. | Молекулярный вес | Плотность при 15 °C, кг/м$^3$ | Кинематическая вязкость при 40°C, мм$^2$/с | Температура вспышки в закрытом тигле, °C | Плотность при 15 °C, кг/м$^3$ | Кинематическая вязкость при 50°C, мм$^2$/с | Коксуемость, % | Температура вспышки в закрытом тигле, °C | Плотность при 15 °C, кг/м$^3$ |
| 1 | 450 | 900 | 1,0 | 2,7 | 788 | 35 | 110 | 850 | 4,11 | 59 | 876 | 6,88 | 2,21 | 112 | – |
| 2 | 500 | 900 | 1,0 | 2,7 | 773 | 41 | 98 | 840 | 4,05 | 66 | 869 | 6,80 | 2,36 | 106 | – |
| 3 | 550 | 900 | 1,0 | 2,7 | 780 | 38 | 106 | 842 | 4,16 | 57 | 870 | 6,81 | 2,81 | 108 | – |
| 4 | 500 | 300 | 1,0 | 2,7 | 777 | 44 | 100 | 837 | 3,91 | 52 | 870 | 6,79 | 2,77 | 107 | – |
| 5 | 500 | 600 | 1,0 | 2,7 | 775 | 42 | 99 | 839 | 4,01 | 55 | 863 | 6,62 | 2,64 | 104 | – |
| 2/ | 500 | 900 | 1,0 | 2,7 | 773 | 41 | 98 | 840 | 4,05 | 66 | 869 | 6,80 | 2,36 | 106 | – |
| 6 | 500 | 1800 | 1,0 | 2,7 | 800 | 29 | 121 | 845 | 4,24 | 49 | 882 | 7,01 | 3,02 | 122 | – |
| 7 | 500 | 2700 | 1,0 | 2,7 | 811 | 26 | 130 | 851 | 4,63 | 50 | 891 | 7,09 | 3,15 | 134 | – |
| 2/ | 500 | 900 | 0,5 | 2,7 | 793 | 32 | 112 | 842 | 4,12 | 66 | 890 | 7,09 | 3,11 | 105 | 923 |
| 8 | 500 | 900 | 1,0 | 2,7 | 773 | 41 | 98 | 840 | 4,05 | 51 | 869 | 6,80 | 2,36 | 106 | – |
| 9 | 500 | 900 | 2,0 | 2,7 | 799 | 30 | 118 | 834 | 3,87 | 53 | 871 | 6,82 | 2,84 | 109 | – |
| 10 | 500 | 900 | 1,0 | 1,2 | 780 | 32 | 111 | 852 | 4,65 | 61 | 865 | 6,78 | 2,33 | 101 | – |
| 2/ | 500 | 900 | 1,0 | 2,7 | 773 | 41 | 98 | 840 | 4,05 | 66 | 869 | 6,80 | 2,36 | 106 | – |
| 11 | 500 | 900 | 1,0 | 2,0 | – | – | – | 869 | 4,98 | 68 | 893 | 7,13 | 3,24 | 127 | 930 |

В настоящей работе приведены результаты по определению физико-химических характеристик узких нефтяных фракций, полученных при оксикрекинге вакуумного газойля. Эти результаты позволяют оценить качество потенциальных товарных прямогонных продуктов оксикрекинга вакуумного газойля в зависимости от технологических условий

процесса (таблица). Условия проведения процесса и анализа продуктов подробно приведены в работе [1].

Как видно из представленных в таблице данных, плотность бензиновых фракций (I фракция, 50-195(200) °C), получаемых в опытах № 2-5, соответствуют значениям, прописанным в стандартах ГОСТ 32513-2013, тем не менее, принимая во внимание полученные ранее данные фракционного состава, а также недостаточно высокие показатели давления насыщенных паров некоторых из образцов, для вовлечения в состав товарного бензина может быть рекомендован образец, полученный в опыте №2. Эти же условия позволяют обеспечить высокий суммарный выход (53%) светлых фракций (пределы выкипания до 300°C).

Кроме того, из данных таблицы следует, что условия оксикрекинга №1-5, позволяют получить условную дизельную фракцию (II (195(200)-300°C)), а фракции III (300-420°C) и IV (>420°C) могут применяться в качестве компонента котельного топлива или стать сырьевым ресурсом, в частности, использоваться для получения высококачественного игольчатого кокса.

Таким образом, приведенные данные указывают на важность подбора условий процесса оксикрекинга для каждого конкретного случая с учетом желаемого качества продукта.

**Литература:**

[1] E. A. Guseinova, K. Yu. Adzhamov & S. R. Safarova *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 129, pages 925 – 939(2020)

[2] E. A. Guseinova, L. A. Mursalova, N. N. Bagirova & K. Yu. Adzhamov *Petroleum Chemistry,* volume 59, pages180 – 185(2019)A.

# ЗД-II-16
# Влияние добавки цеолита на групповой и фракционный состав продуктов синтеза Фишера-Тропша, полученных на наноразмерных дисперсных катализаторах

Дементьева О.С.[1], Борисов А.В.[1,2], Куликова М.В.[1]
*1 – ИНХС РАН, Москва, Россия*
*2 – РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*
*dementyeva@ips.ac.ru*

В последнее время все больший интерес вызывают процессы, реализованные с применением наноразмерных каталитических систем. Применение нанодисперсных контактов для получения углеводородов из синтез-газа созданы позволяет существенно увеличить активность катализаторов при реализации процесса в слурри-реакторах. Однако вопрос ценности углеводородов, получаемых по методу Фишера-Тропша, остается нерешенным. Основными продуктами синтеза являются линейные алканы, монометилразветвленные углеводороды и широкая фракция α-олефинов. В связи с этим основной задачей развития технологии является изучение возможности повышения селективности процесса по изо-парафинам, являющихся ценными компонентами автомобильных топлив.

В работе изучены суспендированные каталитические системы для осуществления синтеза Фишера-Тропша в слурри-реакторе, модифицированные добавками цеолитов различной природы. Каталитические системы формировали методом капельного термолиза растворов солей активного металла (железа) и промотирующих агентов в дисперсионной среде, представляющей собой смесь высококипящих парафинов. Цеолит вводили в дисперсионную среду либо на стадии термической деструкции прекурсоров, либо механическим смешением готовой суспензии и цеолитной добавки. Предварительно цеолит был измельчен на бисерной мельнице до размера частиц около 200 нм. Образцы катализаторов были изучены в микропилотной установке со слурри-реактором объемом 100 мл в токе синтез газа $CO/H_2$=1 со скоростью подачи 10 л/ч под давлением 20 атм в температурном диапазоне 260-320°C после предварительной активации CO (360°C, 20 атм, 10 л/ч, 12 ч).

Установлено, что природа цеолитов, вводимых в состав Fe-суспензий, оказывает значительное влияние на характер изменения активности систем. Так, в присутствии структур типа ZSM-5 наблюдали увеличение значений конверсии CO во всем температурном диапазоне, то есть сдвиг активности контактов в область более низких температур. Введение в качестве модификаторов цеолитов типа Beta практически не оказывало влияния на степень превращения сырья, достигаемую на железосодержащем катализаторе. Увеличение содержания цеолитной добавки в составе каталитической суспензии оказывало негативное влияние на ее активность в синтезе углеводородов – так, конверсия CO снижалась более, чем в 2 раза в изученном температурном интервале, достигая 55% только при 320°C. По-видимому, избыточное содержание цеолита приводило к подавлению адсорбции CO на

активных центрах Fe-катализатора, что, в свою очередь, понижало скорость превращения исходного реагента.

Было установлено влияние природы цеолита на образование основного побочного продукта синтеза Фишера-Тропша – диоксида углерода: при введении в состав контактов добавок ZSM-5 наблюдали интенсивное подавление образования диоксида углерода, выход которого снижался на 20-35% по сравнению со значениями, полученными в присутствии Fe-катализатора.

Влияние цеолитов на молекулярно-массовое распределение продуктов реакции заключалось в увеличении выхода бензиновой фракции углеводородов 1,3-1,7 раз в зависимости от типа введенной добавки. Стоит отметить, что структуры типа ZSM-5 позволили увеличить долю разветвленных структур в составе продуктов C5+ от 15 до 47%, тогда как добавка Beta повышала содержание указанных продуктов до 32-40%. При этом наибольший выход продуктов C5-C10 был получен именно в присутствии цеолитов типа Beta: доля бензиновой фракции в общем ММР составляла 64 % масс.

Таким образом, в ходе работы была разработана и оптимизирована методика создания катализаторов с добавками цеолитов для осуществления реакции конверсии синтез-газа в углеводороды в слурри- системах. Путем варьирования типа и количества добавки цеолита была установлена возможность управления молекулярно-массовым распределением продуктов реакции, образующихся в синтезе Фишера-Тропша в присутствии наноразмерных каталитических дисперсий.

**Благодарности:** Исследование выполнено на базе ИНХС РАН за счет средств гранта Российского научного фонда (проект №17-73-30046).

# ЗД-II-17
# Синтез и исследование Pt-содержащих катализаторов на основе упорядоченного алюмосиликата типа Al-MCM-41 и природных нанотрубок галлуазита в изомеризации ароматической фракции С-8

Демихова Н.Р., Рубцова М.И., Глотов А.П.
*РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, факультет химической технологии и экологии, Москва, Россия*
*natashademihova@gmail.com*

Гидроизомеризация ароматической фракции С-8 является одним из наиболее эффективных способов получения п-ксилола, который, в свою очередь, является сырьем для производства терефталевой кислоты [1–3]. Целью разработки и модификации катализаторов процесса изомеризации ароматической фракции С-8 является достижения высокого выхода п-ксилола при одновременном снижении общих потерь ксилолов, а также возможностью переработки сырья с высоким содержанием этилбензола.

В этой работе были синтезированы и исследованы композитные функциональные материалы на основе алюмосиликатных нанотрубок (галлуазит) и упорядоченного мезопористого алюмосиликата типа MCM-41 с разным отношением Si/Al (10 и 40). В качестве источника алюминия использовали изопропоксид алюминия или галлуазит. Галлуазит, относится к природным минералам группы каолина с химической формулой $Al_2Si_2O_5(OH)_4*nH_2O$, n=0,2 и представляет собой природные многослойные нанотрубки с внешней отрицательно-заряженной поверхностью, состоящей из оксида кремния и внутренней, сформированной оксидом алюминия и имеющей положительный заряд [4].

Функциональные материалы были сформованы в виде экструдатов диаметром 1 мм и длиной 2–5 мм с использованием бемита в качестве связующего (40% мас.). Платину наносили методом пропитки полученных носителей раствором соли металла по влагоемкости (содержание Pt 0,5% мас.), в качестве источника платины использовали гексахлороплатиновую кислоту.

На всех этапах синтеза образцы функциональных материалов, носителей и катализаторов на их основе были охарактеризованы физико-химическими методами анализа: просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), растровая электронная микроскопия (РЭМ), энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ, рентгенофазовый анализ (РФА), низкотемпературная адсорбция-десорбция азота, термопрограммируемая десорбция аммиака (ТПД-$NH_3$).

Образование упорядоченной фазы Al-MCM-41 в образцах функциональных материалов подтверждено данными РФА. Было установлено, что функциональные материалы в которых источником Al является галлуазит, обладают бОльшей удельной площадью поверхности (910 и 1356 $м^2/г$), чем материалы, синтезированные с использованием изопропоксида алюминия (764 и 792 $м^2/г$). Для всех образцов функциональных материалов, носителей и катализаторов на их основе изотермы низкотемпературной адсорбции/десорбции азота относятся к IV типу с петлей гистерезиса типа H3 в диапазоне относительных давлений $P/P_0$ > 0,4. Это

свидетельствует об образовании и последующем сохранении (в процессе формовки и нанесения металла) мезопористой структуры функционального материала, а также о наличии сквозных пор, характерных для нанотрубок и упорядоченного алюмосиликата типа MCM-41.

Синтезированные катализаторы исследовали в изомеризации модельного сырья (м-ксилол и этилбензол) на лабораторной установке проточного типа с неподвижным слоем в интервале температур 340-400°C с шагом 20°C, давлении водорода 1 МПа, объемных скоростях подачи сырья (ОСПС) 1-6 $ч^{-1}$ и мольном соотношении водород/сырье = 8. Жидкие и газообразные продукты анализировали методом газо-жидкостной и газовой хроматографии.

Максимальное значение конверсии этилбензола (36,6%) было достигнуто на катализаторе Pt/Al-MCM-41(10)/Галлуазит/$Al_2O_3$ при температуре 380°C. Содержание пара-ксилола в смеси ксилолов при изомеризации этилбензола на всех исследованных катализаторах составило 20-30%. Катализатор состава Pt/Al-MCM-41(10)/Галлуазит/$Al_2O_3$ также продемонстрировал максимальные значения по общему выходу ксилолов (13,9%). При изомеризации мета-ксилола было установлено, что с повышением температуры на всех катализаторах происходит рост конверсии мета-ксилола и при температуре 400°C значения достигают 50%. Селективность по пара-ксилолу с ростом температуры от 340 до 360/380°C возрастает (максимальное значение 47%), однако при дальнейшем увеличение температуры селективность немного снижается. При этом наблюдалось образование побочных продуктов изомеризации мета-ксилола – этилбензола, бензола, толуола и 1,2,4-триметилбензола. Селективность по этилбензолу и бензолу снижалась с повышением температуры и при 400°C ровнялась 0% для бензола и 1,5-2% для этилбензола. Наблюдалась зависимость между селективностью по толуолу и 1,2,4 - триметилбензолу, что может свидетельствовать о протекании реакций диспропорционирования ксилолов по бимолекулярному механизму благодаря наличию в структуре пор мезо-размера. Суммарная селективность по побочным продуктам (включая продукты гидрирования) при максимальном выходе пара-ксилола (380°C для Pt/Al-MCM-41 (10) + ГНТ/$Al_2O_3$ и 360°C для Pt/Al-MCM-41 – ГНТ (10)/$Al_2O_3$) не превышала 15 %.

**Благодарности:** Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-38-90267.

**Литература:**

[1] Corma A., Llopis F., Monton J. B. On the Mechanism of Xylene Isomerization and Its Limitations as Reaction Test for Solid Acid Catalysts //Studies in Surface Science and Catalysis. – Elsevier, 1993. – Т. 75. – С. 1145-1157.

[2] Guisnet M., Gnep N. S., Morin S. Mechanisms of xylene isomerization over acidic solid catalysts // Microporous and mesoporous materials. – 2000. – Т. 35. – С. 47-59.

[3] Glotov A.P., Vutolkina A.V., Artemova M.I., Demikhova N.R., Smirnova E.M, Roldugina E.A., Stavitskaya A.V., Ivanov E.V., Egazar'yants S.V., Vinokurov V.A. Micro-mesoporous MCM-41/ZSM-5 supported Pt and Pd catalysts for hydroisomerization of C-8 aromatic fraction. // Applied Catalysis A: General, 2020, Volume 603, 5 August 2020, 117764.

[4] Yuri Lvov, Abhishek Panchal, Ye Fu, Rawil Fakhrullin, Marina Kryuchkova, Svetlana Batasheva, Anna Stavitskaya, Aleksandr Glotov, and Vladimir Vinokurov. Interfacial self-assembly in halloysite nanotube composites / /Langmuir. – 2019. – Т. 35. – №. 26. – С. 8646-8657.

## ЗД-II-18

# Роль катализатора и донора водорода в процессе термического крекинга углеводородов тяжелого нефтяного сырья

Докучаев И.С., Максимов Н.М., Солманов П.С., Зурнина А.А.,
Еремина Ю.В., Жилкина Е.О., Пимерзин А.А.
*Самарский государственный технический университет, Самара, Россия*
*e2.71@mail.ru*

Сокращение запасов традиционных легких нефтей все больше подталкивает нефтяную промышленность к переработке более тяжелых нефтей и остатков, что свидетельствует об актуальности данного направления исследований [1].

На сегодняшний день разработан ряд технологий для переработки тяжелых нефтей и нефтяных вакуумных остатков. Одним из перспективных направлений их переработки являются термокаталитические процессы, в которых используются катализаторы на основе природных материалов, имеющие широкую сырьевую базу и являющиеся достаточно дешевыми, что позволяет в ряде случаев отказаться от их регенерации. В данной работе в качестве катализатора был использован катализатор КМК-5, приготовленный на основе природного материала. Катализатор содержит железо в количестве 19 % мас., а также оксиды металлов переменной валентности.

В качестве модельных соединений использовались следующие углеводороды: додекан (х.ч.), декалин (х.ч.), толуол (х.ч.).

Испытания проводились на установке с микропроточным реактором под атмосферным давлением при температуре 500 ± 1 °С. В реактор загружали катализатор в количестве 4,0 см$^3$.

На основании анализа продуктов реакции и схем превращения исходных соединений, для превращений системы «додекан-толуол» на катализаторе КМК-5 наиболее выраженными были реакции крекинга с образованием всего спектра парафиновых и олефиновых продуктов ($C_3$-$C_{11}$). Также замечено увеличение количества ароматических производных, что обусловлено использованием в качестве растворителя толуола.

Для превращений системы «декалин-толуол» на катализаторе КМК-5 наиболее выраженными были реакции дегидрирования с образованием нафталина и его производных, а также реакции крекинга, которые протекали с раскрытием цикла исходного декалина и дальнейшим деалкилированием полученных соединений.

В системе «додекан-толуол» отсутствует донор водорода и крекинг не подавляется. В системе «декалин-толуол» крекинг подавляется, так как декалин является донором водорода, а скорость дегидрирования декалина выше, чем скорость крекинга додекана.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что катализатор КМК-5 способствует в основном реакциям переноса водорода. Крекинг в присутствии доноров водорода на данном катализаторе подавляется. Легкость дегидрирования донора водорода определяет интенсивность подавления реакций крекинга.

**Литература:**

[1] Dehkissia S., Larachi F., Chornet E. Catalytic (Mo) upgrading of Athabasca bitumen vacuum bottoms via two-step hydrocracking and enhancement of Mo–heavy oil interaction. Fuel (2004) – 83. – P. 1323-1331.

# ЗД-II-19
# Закристаллизованность бемита и вязкость его многокомпонентных водных суспензий для каталитических покрытий на блочных носителях

Дробаха Г.С., Дробаха Е.А., Коновалов А.А., Пронин Г.Г.
*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН)*
*Ленинский проспект, 49, Москва, 119991 Россия*
*drgr81@mail.ru*

Оксогидроксиды алюминия Бемиты давно и широко используются в качестве адсорбентов и катализаторов в промышленных процессах, но их физико-химические свойства, как в литературе, так и на практике, сильно отличаются [1-8]. В данной работе мы попытались выяснить как влияет закристаллизованность бемита на вязкость, а также спекаемость разработанных нами суспензий для нанесения каталитических покрытий, включающих Ce, Zr, Cu, Co, Mn, и/или благородные металлы [9-11]. Для этого мы использовали аморфный и кристаллический бемиты с площадью удельной поверхности $S_{уд}$ 350 и 280 м$^2$/г соответственно. Водные суспензии данных бемитов, а также их смесей, с концентрацией 35 % масс. в пересчете на $Al_2O_3$, готовили помолом до среднего размера частиц 1 мкм в дисперсионной среде, содержащей Мальтозу в количестве 50 г/л в качестве структурообразующей добавки, и $HNO_3$ до pH = 3 для пластификации и имитации солевого состава дисперсионной среды, включающего Ce, Zr, Cu, Co, Mn, благородные металлы, и др. Из полученных суспензий наносили покрытия толщиной 100 мкм на подложку из фехрали Х23Ю5 и отжигали их при 550 °С 5 ч.

Среди свойств исходных бемитов, при сопоставимых значениях $S_{уд}$, сильное различие имели размеры ОКР их РФА-дифрактограмм (рис. 1). Это закономерно отразилось на ротационной вязкости $\boldsymbol{\eta}$ приготовленных суспензий и прочности спекания покрытий из них (рис. 2), последнюю оценивали по нагрузке $\boldsymbol{\sigma}$ полного разрушения покрытия до подложки при его измерительном царапании (scratch-test).

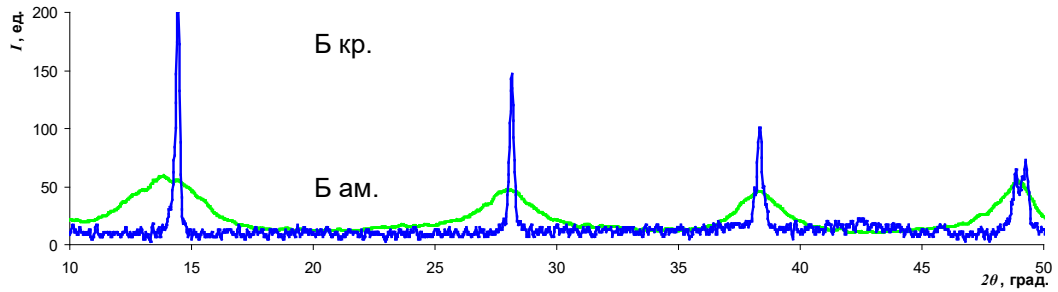



***Рис. 1.*** *РФА-дифрактограммы бемитов: Б ам – аморфный; Б кр – закристаллизованный.*

Низкая вязкость суспензии кристаллического бемита (Б кр), имеющая значение на порядок меньше чем у аморфного бемита (Б ам) и связанная с дегидратацией поверхности бемита, как видно, хорошо коррелирует с общим совершенством структуры Б кр, что отражает РФА. С другой стороны, совершенная структура Б кр полностью лишает его спекаемости при 550 °С.

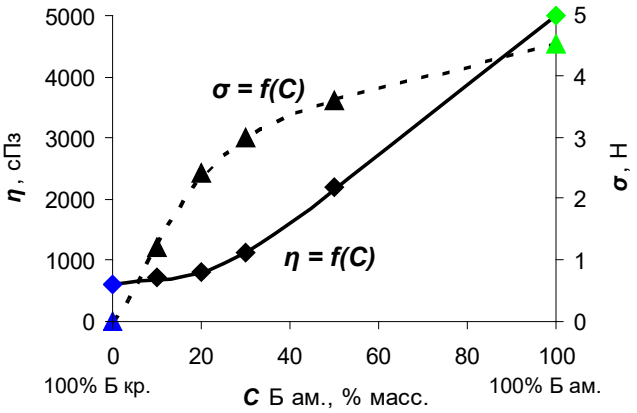



*Рис. 2. Зависимость вязкости суспензий η и нагрузки разрушения покрытий из них σ от концентрации Б ам в твердой фазе суспензии.*

С практической точки зрения, оптимум для нанесения каталитических покрытий представила суспензия с твердой фазой из смеси Б ам и Б кр в соотношении 30 : 70 % масс (рис. 2), которая обладала как малой вязкостью, 1100 сПз, позволяющей наносить покрытия привесом до 150 г/дм$^3$ в одну стадию на блочные носители с плотностью ячеек до 600 шт/дюйм$^2$, так и хорошей спекаемостью, обеспечивающей scratch-прочность покрытия до $\sigma$ = 3 Н.

Работа выполнена в рамках государственного задания № 075–00746–19–00.

**Литература:**

[1] Строение и свойства адсорбентов и катализаторов./ Пер. с англ. под ред. Линсена Б. Г., М.: Мир, 1973, 653 с.
[2] Элвин Б. Стайлз. Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика. /Пер. с англ. под ред. А. А. Слинкина. М., Химия, 1991,240с.
[3] Адамсон А. Физическая химия поверхностей. /Пер. с англ. М.: Мир, 1977. с. 46
[4] Калинина А.М.- В кн.: Химия и технология глинозема. Новосибирск: Наука, 1971, с. 360-369.
[5] Дзисько В.А. Основы методов приготовления катализаторов. Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1983, с.
[6] С. Р. Егорова, А. А. Ламберов. Особенности формирования и распределения фаз при дегидратации крупных флокул гиббсита// Журнал общей химии- 2014- Т. 84.
[7] Исмагилов З.Р., Шкрабина Р.А., Корябкина Н.А. Алюмооксидные носители: производство, свойства и применение в каталитических процессах защиты окружающей среды//Аналит. обзор / СО РАН. ГПНТБ; Ин-т катализа им. Г.К. Борескова. - Новосибирск, 1998. - 82 С.
[8] Yang X., Sun Z., Wang Z., Forsling W. Journal of Colloid and Interface Science, Volume 308, Issue 2, 2007, Pages 395-404.
[9] Разработка многокомпонентных суспензий для каталитических покрытий блочных керамических носителей / Г. С. Дробаха, Е. А. Дробаха, К. А.Солнцев // Стекло и керамика. – 2007. № 9. С. 13 – 15.
[10] Исследование термостабильности высокопористых покрытий для каталитичеких процессов в газах / Г. С. Дробаха, Е. А. Дробаха, Н. А. Аладьев, К. А.Солнцев, Л. И. Шворнева // Огнеупоры и техническая керамика. – 2007. № 10. С. 20 – 24.
[11] Патент 2502561 RU. Способ приготовления катализатора для очистки отработавших газов двигателей внутреннего сгорания и катализатор, полученный этим способом. / Дробаха Г.С., Дробаха Е.А., Солнцев К.А. Заявл. 28.11.2012. Опубликовано 27.12.2013.

# ЗД-II-20
# Синтез и свойства ферритов переходных элементов

Егорова М.А., Раджабов А.М., Шабельская Н.П.
*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, Новочеркасск, Россия*
*nina_shabelskaya@mail.ru*

Оксидные соединения переходных металлов являются объектом интенсивного изучения благодаря удачному сочетанию ряда важных технических свойств. Они находят широкое применение в качестве датчиков, электродов литиевых источников тока, катализаторов разложения перхлората аммония, органических соединений, горения метана. Широко обсуждаемым в научной литературе является установленное для ферритов переходных элементов $MFe_2O_4$ (M = Co, Cu, Ni, Zn) явление фотокаталитической активности для ряда важных реакций, в том числе для очистки водных растворов от органических загрязнителей [1-4]: метиленового синего, родамина В, кислотного синего, метилового оранжевого, конго красного.

Одним из активно развивающихся направлений химической технологии оксидных шпинелей является разработка методов синтеза наноструктурированных материалов. Для синтеза мелкокристаллических материалов используют сольвотермальные и, как частный случай, гидротермальные методы, золь-гель технологию, синтез с применением органического прекурсора. В качестве темплата может быть использована мочевина, лимонная кислота, аскорбиновая кислота, сахарный тростник, агар-агар.

Целью исследования являлось изучение процессов формирования структуры ряда ферритов $MFe_2O_4$ (M = Co, Cu, Ni, Zn), их морфологических особенностей и каталитической активности в процессе окислительной деструкции метилового оранжевого в присутствии пероксида водорода.

Для синтеза ферритов были использованы растворы нитратов соответствующих переходных элементов, которые помещали в реакционный сосуд, добавляли раствор аммиака, затем темплат (раствор лимонной кислоты) и нагревали до образования твердого геля. Далее нагревание продолжали до полного разложения органической составляющей. Более подробно методика приготовления рассмотрена в работе [5].

Все полученные материалы имели высоко пористую структуру. На рис. 1 приведены микрофотографии некоторых из синтезированных материалов.

Согласно данным рентгенофазового анализа, образцы представляли собой ферриты соответствующих переходных элементов со структурой кубической шпинели, за исключением феррита меди (II), кристаллизующегося в структуре тетрагонально искаженной шпинели. Данные о параметре решетки, размерных характеристиках образцов приведены в таблице. Установлено, что из всех синтезированных материалов феррит никеля (II) обладает наиболее развитой поверхностью.

Изучение каталитической активности синтезированных материалов проводили на примере реакции окислительной деструкции метилового оранжевого в присутствии

пероксида водорода. Для реакции использовали 10 мг катализатора, помещали его в кварцевый реакционный сосуд, добавляли органический краситель (метиловый оранжевый) с концентрацией 40 мг/л, пероксид кодорода с концентрацией 3%, раствор серной кислоты до значений pH 2. Константа скорости реакции каталитической деструкции приведена в таблице.

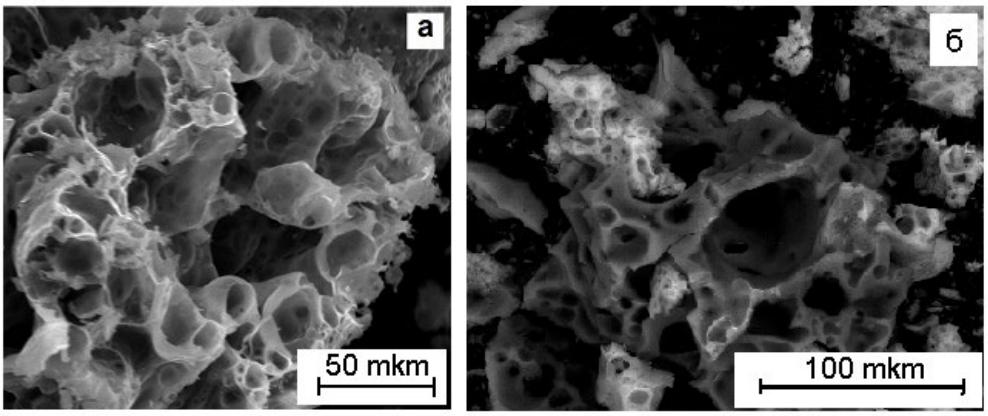



*Рис. 1. Микрофотографии синтезированных образцов ферритов цинка (а) и кобальта (б)*

Таблица. Параметр решетки (*a*), значения площади поверхности ($S_{BET}$) и константы скорости реакции (k) синтезированных образцов

| Образец | *a*, нм | *c*, нм | $S_{BET}$, м$^2$/г | $k\cdot10^3$, мин$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| $CoFe_2O_4$ | 0.8381 | - | 15.84 | 8.3 |
| $NiFe_2O_4$ | 0.8342 | - | 48.49 | 14.3 |
| $CuFe_2O_4$ | 0.8265 | 0.8630 | 9.96 | 16.1 |
| $ZnFe_2O_4$ | 0.8441 | - | 39.42 | 9.1 |

Согласно полученным результатам, для ферритов со структурой кубической шпинели наблюдали повышение каталитической активности с увеличением площади удельной поверхности (таблица). Однако наибольшей каталитической активностью в изученном процессе обладает феррит меди (II), несмотря на то, что данный образец имел наименьшее значение площади поверхности. Это может быть связано с образованием структуры тетрагонально искаженной шпинели под действием кооперативного эффекта Яна Теллера, что, в свою очередь, приводит к формированию дополнительных активных центров.

**Литература:**

[1] Ghobadifard M., Farhadi S., Mohebbi S. // Research On Chemical Intermediates. 2019. V. 45. No 2. P. 379-400.
[2] Kharazi P., Rahimi R., Rabbani M. // Materials Research Bulletin. 2018. V. 103. P. 133-141.
[3] Patil S.B., Naik H.S.B., Nagaraju G., Viswanath R., Rashmi S.K., Kumar M.V. // Materials Chemistry And Physics. 2018. V. 212. P. 351-362.
[4] Cai A.J., Guo A.Y., Du L.Q., Chang Y.F., Wang X.P. // JOM. 2018. V. 70. No 10. P. 2169-2172.
[5] Shabelskaya N.P., Semchenko V.V., Deeva A.S. // Solid State Phenomena. 2020. V. 299 SSP. P. 8-13.

# ЗД-II-21
# Иммобилизированные полиоксометаллаты типа Андерсона на носителях типа MCM-41 и SBA-15 как эффективные гетерогенные катализаторы для аэробного окислительного обессеривания модельного топлива

Есева Е.А., Акопян А.В.
*МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*
*esevakatya@mail.ru*

Обессеривание нефтяного сырья является одним из ключевых элементов процесса нефтепереработки. Сера, содержащаяся в виде различных летучих и токсичных соединений, негативно влияет на катализаторы вторичной переработки нефти и эксплуатацию технологического оборудования. Установленные экологические стандарты жестко регулируют содержание вредных сернистых соединений в моторном топливе до 10 ppm, что порождает усиленное внимание к разработке эффективных методов их удаления [1, 2]. Среди безводородных методов обессеривания углеводородного сырья особое место занимает окислительное обессеривание, имеющее перспективу практической реализации и возможность окисления наиболее трудноокисляемых компонентов, что позволяет снижать содержание серы в нефтепродуктах до ультранизких значений менее 10 ppm в относительно мягких условия проведения процесса (атмосферное давление, температура до 150℃). Окислительное обессеривание заключается в окислении серосодержащих соединений в полярные сульфоксиды и сульфоны под действием различных окислителей с последующим их извлечением из углеводородной среды экстракционно-адсорбционными методами [3]. Широко используемый пероксид водорода относится к экологически чистым окислителям, однако его основной недостаток связан с его высокой взрывоопасностью. Наблюдаемая тенденция по ежегодному увеличению концентрации серы в добываемом сырье приводит к росту потребления количества пероксида водорода, что негативно сказывается на экономике процесса. Чтобы не ограничиваться исходным содержанием серы в приоритете использование кислорода воздуха как самого доступного, дешевого и экологически безопасного окислителя.

В настоящей работе разработана новая высокоактивная гетерогенно-каталитическая система на основе иммобилизированных полиоксометаллатов типа Андерсона. Впервые синтезированы катализаторы с полиоксометаллат-анионом типа Андерсона ($[H_6X^{n+}Mo_6O_{24}]^{m-}$, где X = $Co^{3+}$), в качестве активной фазы путем химической прививки на функционализированную поверхность мезопористых силикатов типа MCM-41 и SBA-15 с высокоразвитой поверхностью и диаметром пор, удовлетворяющих требования по диффузии конденсированных производных тиофена (рис. 1). Полученные катализаторы были эффективно использованы для окисления сераорганических субстратов различной природы под действием кислорода воздуха как окислителя. Определены оптимальные условия окисления модельных смесей и закономерности окисления сернистых субстратов в зависимости от типа материала носителя, способа функционализации поверхности и количества полиоксометаллата как активного компонента на поверхности носителя. Показано

влияние температуры, дозировки катализатора, исходного содержания и природы сернистого субстрата в процессе аэробного окисления на конверсию серосодержащего соединения. Достигнута 100% конверсия дибензотиофена (ДБТ) в присутствии химически привитого полиоксометаллата типа Андерсона на функционализированной 1-метилимидазолом поверхности SBA-15 при 120℃ в течение 4 часов при атмосферном давлении. Сравнение активности синтезированных гетерогенно-каталитических систем приведено в таблице 1.

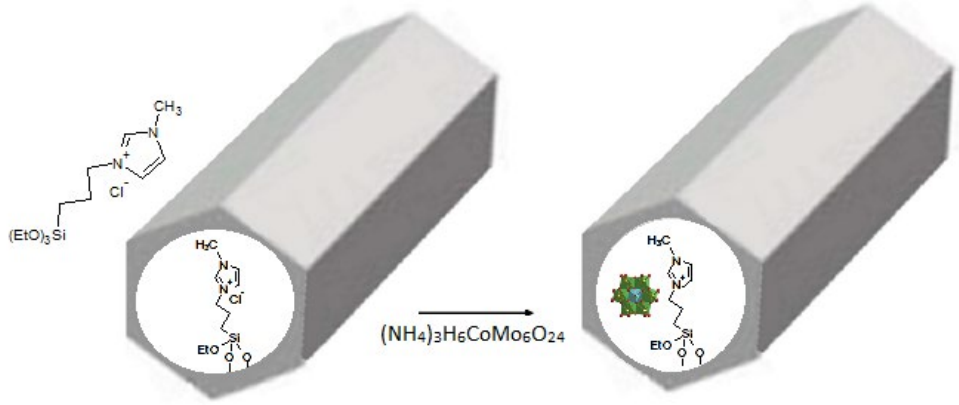



*Рис.1. Синтез иммобилизированного полиоксометаллата типа Андерсона на модифицированной 1-метилимидазолом поверхности мезопористого силиката.*

| Катализатор | Конверсия ДБТ, % |
|---|---|
| SBA-15-pimi-CoMo | 100 |
| SBA-15-NEt-CoMo | 97 |
| SBA-15-Py-CoMo | 56 |
| SBA-15-NH-CoMo | 49 |
| SBA-15-CoMo | 15 |

*Табл. 1. Сравнение каталитической активности иммобилизированного полиоксометаллата на функционализированной различными азотсодержащими соединениями поверхности SBA-15 (условия реакции: 120℃, 4 ч, 6 л/ч поток воздуха, 0,06% масс. катализатора, 500 ppm общей серы, модельная смесь – ДБТ в декалине).*

**Благодарности:** Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90330\20.

**Литература:**

[1] Есева Е.А., Акопян А.В., Анисимов А.В., Максимов А.Л. // Нефтехимия. 2020 Т. 60. С. 586-599.
[2] Bhutto A.W., Abro R., Gao S.R., Abbas T., Chen X.C., Yu G.R. // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2016. V.62. P.84.
[3] Hossain M.N., Park H.C., Choi H.S. // Catalysts. 2019. V.9. P.229.

# ЗД-II-22
# Исследование процесса гидрирования ароматических углеводородов

Загидуллин Ш.Г.[1], Коледина К.Ф.[1,2], Губайдуллин И.М.[1,2], Ахметов А.В.[2]
*1 – Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа, Россия*
*2 – Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия*
*zagidullin-shamil@mail.ru*

Целью работы являлось оценка активности катализаторов гидрирования ароматических углеводородов.

Опыты проводились на проточном реакторе в лаборатории на разных катализаторах при различных технологических параметрах.

Для исследования были взяты следующие образцы катализаторов:

– никель на кизельгуре

– АП-64, (0,6% масс. платина на окиси алюминия $Al_2O_3$);

– никель Ренея.

Для проведения процесса были выбраны следующие условия:

– сырье – фракция с пределами выкипания 220-300 °С, которое содержит значительное количество бициклических ароматических углеводородов 78,2 % масс., следы трициклических ароматических углеводородов, и порядка 21,8 % масс. моноциклических.

– давление – 6 МПа;

– объемная скорость подачи сырья – 0,5 $ч^{-1}$;

– объемное соотношение $H_2$:сырье – 1500,

$H_2$:сырье – 1200 (для катализатора Ni на кизельгуре);

– температура – 200-400 °С.

Для полученных продуктов было определено содержание ароматических углеводородов различной структуры, рассчитана степень гидрирования для суммарного количества ароматических углеводородов и отдельно для бициклических ароматических углеводородов. Результаты анализов приведены в таблице 1 [1], [2].

Таблица 1 – Результаты гидрирования концентрата ароматических углеводородов на различных катализаторах (давление 6 МПа, объемная скорость подачи сырья 0,5 $ч^{-1}$, $H_2$:сырье = 1500 $нм^3/м^3$, для катализатора Ni на кизельгуре $H_2$:сырье = 1200 $нм^3/м^3$)

| Температура процесса, °С | Содержание ароматических углеводородов, % масс. | | | | Степень гидрирования, % | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Моноцикли-ческих | Бицикли-ческих | Трицикли-ческих | Сумма | Суммар-ная | Бицикли-ческих АУ |
| исходное сырье | 21,8 | 78,2 | 0 | 100 | – | – |
| **Ni на кизельгуре** | | | | | | |
| 225 | 0 | 0 | 0 | 100 | 100 | 100 |
| 250 | 0 | 0 | 0 | 100 | 100 | 100 |
| 275 | 0 | 0 | 0 | 100 | 100 | 100 |
| 300 | 0 | 0 | 0 | 100 | 100 | 100 |
| **0,6% масс. Pt на активной окиси алюминия $Al_2O_3$** | | | | | | |
| 200 | 37,4 | 20,6 | 0 | 58,0 | 42,0 | 73,7 |
| 250 | 21,1 | 5,4 | 0 | 26,5 | 73,5 | 93,1 |

| Температура процесса, °С | Содержание ароматических углеводородов, % масс. | | | | Степень гидрирования, % | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Моноцикли-ческих | Бицикли-ческих | Трицикли-ческих | Сумма | Суммар-ная | Бицикли-ческих АУ |
| исходное сырье | 21,8 | 78,2 | 0 | 100 | – | – |
| **0,6% масс. Pt на активной окиси алюминия $Al_2O_3$** | | | | | | |
| 275 | 4,8 | 0,2 | 0 | 5,0 | 95,0 | 99,7 |
| 300 | 2,7 | 0,2 | 0 | 2,9 | 97,1 | 99,7 |
| 325 | 0,3 | 0,1 | 0 | 0,4 | 99,6 | 99,9 |
| 350 | 9,1 | 0,4 | 0 | 9,5 | 90,5 | 99,5 |
| 400 | 15,3 | 0,5 | 0 | 15,8 | 84,2 | 99,4 |
| **никель Ренея** | | | | | | |
| 200 | 31,5 | 8,4 | 0 | 39,9 | 60,1 | 89,3 |
| 250 | 10,8 | 2,6 | 0 | 13,4 | 86,6 | 96,7 |
| 275 | 2,2 | 0,2 | 0 | 2,4 | 97,6 | 99,7 |
| 300 | 1,0 | 0,2 | 0 | 1,2 | 98,8 | 99,7 |
| 325 | 0,1 | 0 | 0 | 0,1 | 99,9 | 100 |
| 350 | 1,2 | 0,2 | 0 | 1,4 | 98,6 | 99,7 |
| 400 | 6,9 | 0,1 | 0 | 7,0 | 93,0 | 99,8 |

Из таблицы 1 видно, что наибольшая конверсия (100 %), наблюдается для катализатора Ni на кизельгуре, это говорит о хороших гидрирующих свойствах и его каталитической активности. Так же стоит отметить, что для данного катализатора проводились опыты и при объемной скорости подачи сырья 1 $ч^{-1}$, 1,5 $ч^{-1}$, и конверсии достигли свыше 99 % [1].

При катализаторах АП-64 и никеля Ренея в температурных пределах 275-350 °С, суммарная конверсия достигает свыше 95 %. При низких температурах никель Ренея проявляет большую активность – так при температуре 200 °С суммарная конверсия сырья на этом катализаторе составляет 60 %, когда на алюмоплатиновом катализаторе суммарная конверсия 42 % [2].

**Литература:**

[1] Ахметов А.Ф., Ахметов А.В., Загидуллин Ш.Г., Шайжанов Н.С // Башкирский химический журнал. 2018. Т.25. № 1. С. 96-98

[2] Шайжанов Н.С., Загидуллин Ш.Г., Ахметов А.В // Башкирский химический журнал. 2014. Т.21. № 2. С. 94-98

## ЗД-II-23

# Влияние природы органического реагента в синтезе медно-железной оксидной композиции золь-гель методом с горением на ее каталитическую активность в окислении монооксида углерода

Зульфугарова С.М., Азимова Г.Р., Алескерова З.Ф., Шакунова Н.В., Гулиева А.Х.
*Институт катализа и неорганической химии Национальной АН Азербайджана, Баку, Азербайджан*
*zsm07@mail.ru*

Метод золь-гель с участием автогорения является одним из наиболее перспективных методов получения наноматериалов, позволяющих синтезировать различные оксидные системы [1-2]. В данной работе синтезированы медно-железные оксидные композиции, полученные по золь-гель технологии с автогорением с использованием различных органических компонентов в качестве «горючего» с целью исследования их влияния на текстуру и каталитическую активность в реакции низкотемпературного окисления монооксида углерода в диоксид для утилизации выхлопных газов автомобилей и выбросов промышленных предприятий. В качестве прекурсоров были использованы соли Fe(NO3)3·9H2O, Cu(NO3)2·3H2O и лимонная кислота, глицин, карбамид в качестве органических реагентов. Водные растворы рассчитанных количеств солей (соотношение Cu:Fe=1:1) и органического реагента перемешивали на магнитной мешалке с подогревом 1 час. Затем нагревали в сушильном шкафу, при температуре 175-200$^0$C происходило возгорание. Был применен также и «сухой» метод, т.е. соли не переводили в раствор, их тщательно перетирали в рассчитанных количествах с органическим реагентом в сухом виде и затем полученную смесь подвергали термической обработке в сушильном шкафу. Рентгенофазовый анализ образцов был проведен на автоматическом дифрактометре «D 2Phazer» фирмы Bruker. Измерение удельной поверхности образцов определяли низкотемпературной адсорбцией азота по многоточечному методу БЭТ на приборе SORBI-MS (ЗАО «МЕТА», Россия). Полученные порошки в количестве 1 грамм смешивали со связующим - алюмогелем, формовали в гранулы, сушили на воздухе, дальнейшую термическую обработку проводили в сушильном шкафу и муфельной печи. Окисление CO проводили проточным методом при соотношении CO:воздух= 1:(3-5), объемной скорости 6000-12000 час-1, в интервале температур 100-400$^0$C. Анализ проводили на хроматографе ЛХМ, в двух колонках с сорбентами СаА и поропак Q.

Результаты исследования каталитической активности образцов катализаторов, приготовленных золь-гель и «сухим» методами с разными органическими реагентами, показали, что природа органического реагента, используемого в качестве горючего, влияет на активность катализатора. Так, наилучшие результаты в окислении монооксида углерода (100%-ная конверсия при 130$^0$C) получены на образце, приготовленного золь-гель методом с автогорением с использованием мочевины. При синтезе с лимонной кислотой реакция активно протекает при 250$^0$C, а катализатор, приготовленный с использованием глицина проявляет активность при более высокой температуре 350$^0$C. Аналогичная зависимость

наблюдается и на образцах, синтезированных «сухим» методом с использованием тех же органических реагентов, незначительное различие лишь в температурах, при которых наблюдается максимальная конверсия монооксида углерода – на образцах, приготовленных сухим методом, соответствующие температуры 136, 255 и 360 $^0$C.

Рентгенофазовый анализ полученных образцов показал, что основными фазами, образующимися при синтезе как золь-гель, так и «сухим» методами, являются феррит меди $CuFe_2O_4$, оксид меди CuO и оксид железа $Fe_2O_3$. Образцы отличаются различным содержанием указанных фаз и значением кристалличности. Фазовое содержание феррита меди и оксида меди составляет около 90%, но во всех образцах содержание феррита больше, чем оксида. В образце, полученным горением с карбамидом наблюдается наименьшее содержание оксида железа, в двух остальных образцах соответствующие рефлексы проявляются довольно четко, причем в образце с горением глицина они более интенсивные. Различаются образцы и кристалличностью, которая составляет 29.9% для самого каталитически активного образца, полученного с карбамидом, 36% для образца, синтезированного с использованием лимонной кислоты и 39.4% для образца, полученного с глицином. Значения удельной поверхности синтезированных с различными органическими реагентами образцов также различны (таб.). И в этом случае образцы, полученные с использованием карбамида в качестве «горючего», обладают более высоким значением удельной поверхности, чем остальные два образца.

Таблица. Удельная поверхность медно-железного оксидного катализатора, синтезированного золь-гель методом с автогорением с использованием различных органических компонентов.

| Соотношение Cu:Fe=1:1 | Лимонная кислота | | Глицин | | Карбамид | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Золь-гель горение | Сухой метод | Золь-гель горение | Сухой метод | Золь-гель горение | Сухой метод |
| Удельная поверхность, $м^2/г$ | 9 | 19.3 | 5.8 | 5.7 | 25 | 43 |

Т.о., на примере синтеза медно-железного оксидного катализатора золь-гель методом с автогорением для реакции низкотемпературного окисления монооксида углерода в диоксид установлено, что природа органического компонента в качестве «горючего» довольно заметно влияет на каталитическую активность, и при одном и том же соотношении прекурсоров, но использовании различных органических реагентов возможно варьирование активности катализатора.

**Литература:**

[1] Bhagwata V.R., Ashok V. Humbeb, Morec S.D., Jadhavb K.M. // Materials Science & Engineering. B. 248 2019. Vol. 248. P. 114388.

[2] Santos P.T.A., Lira H.L., Gama L., Argolo F., Andrade H.M.C., Costa A.C.F.M. //Materials Science Forum. 2010. Vol. 660-661. P.771-776.

## ЗД-II-24
## Ультрадисперсные порошки никеля и меди – катализаторы электросинтеза органических соединений

Иванова Н.М., Висурханова Я.А., Соболева Е.А., Бейсенбекова М.Е.
*Институт органического синтеза и углехимии Республики Казахстан, Караганда, Казахстан*
*nmiva@mail.ru*

Особенности микрогеометрии, высокая удельная поверхность, энергонасыщенность ультрадисперсных металлических частиц придает им ряд новых свойств по сравнению с обычными материалами и открывает широкие возможности для создания новых материалов на их основе. Ультрадисперсные металлические порошки широко используются в машиностроении, химической и электронной промышленности, солнечной и водородной энергетике, аэрокосмической и военной технике. С развитием разнообразных способов приготовления ультрадисперсных порошков металлов и методов их исследования развивается стремление изучить их каталитические свойства, селективность и стабильность в важных каталитических и электрокаталитических процессах.

В данной работе с целью получения электрокаталитически активных материалов были синтезированы ультрадисперсные порошки никеля и меди химическим восстановлением из хлоридов соответствующих металлов без и с полимерными стабилизаторами в водно-этанольной среде. В качестве стабилизаторов были использованы поливинилпирролидон (ПВП) и поливиниловый спирт (ПВС), а в качестве восстановителей – гидразингидрат и боргидрид натрия. Синтезированные ультрадисперсные порошки металлов были использованы в процессах электрогидрирования ацетофенона (АФ), нитробензола (НБ), *п*-нитроанилина (*п*-НА) и циклогексанона (ЦГ). Полученные продукты их гидрирования (метилфенилкарбинол, анилин, *п*-фенилендиамин, циклогексанол) являются известными органическими соединениями с широким спектром применения. Эксперименты были выполнены в спиртово-водно-щелочной среде католита при силе тока 1,5 А и температуре 30ºС; катод – горизонтально расположенная медная пластина, анод – Pt-сетка.

Согласно данным рентгенофазового анализа, в составе ультрадисперсных порошков никеля, полученных без и в присутствии полимерных стабилизаторов, имеются кристаллические фазы никеля и в небольшом количестве NaCl как примесь. На рентгенограммах медного порошка идентифицированы кристаллические фазы восстановленной меди ($Cu^0$) и её оксидов $Cu_2O$ и CuO. Важно отметить, что после применения медных порошков для активации Cu-катода в процессах электрогидрирования органических соединений содержание кристаллических фаз меди в них возрастает благодаря прохождению электрохимического восстановления катионов меди из её оксидов, в отличие от катионов никеля. Проведённые исследования методом сканирующей электронной микроскопии показали, что средние размеры частиц порошков никеля, синтезированных без и с полимерными стабилизаторами, составляют 150-600 и 90-200 нм, соответственно. В свою

очередь, частицы медных порошков имеют размеры в пределах 40-160 нм, при этом степень окисления частиц меди и их размеры уменьшаются в образцах, синтезированных с ПВП и ПВС.

Полученные результаты по электрокаталитическому гидрированию органических соединений в присутствии синтезированных порошков металлов были сравнены с их электрохимическим восстановлением на Cu-катоде в тех же условиях. Согласно этим данным, электрохимическое восстановление АФ осуществляется довольно медленно и только на 22%, НБ и *п*-НА восстанавливаются с сравнительно высокими скоростями и конверсией исходных соединений, ЦГ электрохимически не восстанавливается в заданных условиях.

Проведёнными экспериментами показано, что во всех исследованных процессах с применением для активации катода синтезированных медных порошков наблюдается электрокаталитический эффект по сравнению с их электрохимическим протеканием. Скорость гидрирования АФ возрастает в 5,6-7,5 раза, степень его превращения достигает максимальных значений. Повышаются значения этих показателей и в процессах электрокаталитического гидрирования нитроароматических производных НБ и *п*-НА. При этом каталитически более активными оказались порошки меди, синтезированные с применением восстановителя боргидрида натрия как без, так и с добавлением полимерных стабилизаторов. Хотя в присутствии последних формируются порошки с большей массой и, как следствие, с меньшим содержанием металла в 1 г, взятом для активации катода.

Порошки никеля также проявили электрокаталитическую активность в электрогидрировании карбонильной группы как в АФ (скорость гидрирования повысилась в 4,0-4,9 раза), так и в ЦГ (W = 3,5-4,5 мл $H_2$/мин). При этом можно отметить, что скорость гидрирования ацетофенона выше на медных порошках, а циклогексанона, наоборот, выше на порошках никеля. Для нитропроизводных наблюдается обратная картина – приготовленные порошки Ni оказались менее каталитически активными в этих процессах, чем порошки Cu, синтезированные в аналогичных условиях.

Объяснением меньшей каталитической активности порошков никеля, чем порошков меди, является то, что катионы меди (I, II), в отличие от катионов $Ni^{2+}$, восстанавливаются в заданных условиях электрохимической системы. Поэтому, оксидная плёнка на частицах меди подвергается электрохимическому восстановлению с образованием нуль-валентной меди, катализирующей процессы электрогидрирования органических соединений, а на частицах никеля она, наоборот, препятствует электрокаталитическим реакциям гидрирования. Следует заключить, что электрокаталитическая активность порошков никеля и меди зависит от способа их приготовления, размерности частиц, от природы металла-катализатора, природы восстанавливаемой функциональной группы, взаимодействия частиц катализатора с катодом, строения молекул органического соединения и ряда других факторов.

## ЗД-II-25

# Эффект композитной загрузки катализаторов гидрирования и дегидратации в процессе деоксигенации диизопропилкетона

Иванов Д.П., Пирютко Л.В., Дубков К.А., Харитонов А.С.
*Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*
*divan@catalysis.ru*

Восстановление водородом кислородсодержащих соединений лежит в основе многих промышленных процессов [1]. Большинство из них связано с получением из карбонильных соединений соответствующих спиртов. Относительно новые направления современной химии, возникшие в связи с потребностью увеличения глубины переработки углеводородного сырья, а также с развитием биотопливной энергетики, сопряжены с более глубоким превращением окисгенатов в углеводороды. Одной из важнейших стадий в этих процессах является гидродеоксигенация кислородсодержащих соединений, зачастую имеющих разветвленное строение [2]. Восстановление водородом карбонильных соединений в спирты является хорошо изученной реакцией. В тоже время более глубокое их восстановление до алканов представляется непростой задачей, особенно в случае с метилзамещенными соединениями [3]. В данной работе, на примере диизопропилкетона (ДИК), наименее реакционноспособного соединения в ряду метилзамещенных кетонов, была изучена гидродеоксигенация нелинейных кетонов в соответствующие алканы, найдены закономерности реакции и эффективные катализаторы.

Реакция гидрирования ДИК протекает через три последовательные стадии. На первой стадии происходит гидрирование кетона в спирт, на второй стадии - дегидратация спирта с образованием олефина и на последней стадии – гидрирование олефина с образованием насыщенного углеводорода диметилпентана (ДМП). Очевидно, что в соответствии с этим механизмом катализатор для реакции гидрирования ДИК должен быть бифункциональной природы. Помимо гидрирующей функции он должен также обладать и дигидратирующим действием. Действительно, как показано на рисунке 1, применение традиционного катализатора гидрирования $Ni/Al_2O_3$ характеризуется низкой селективностью по ДМП.

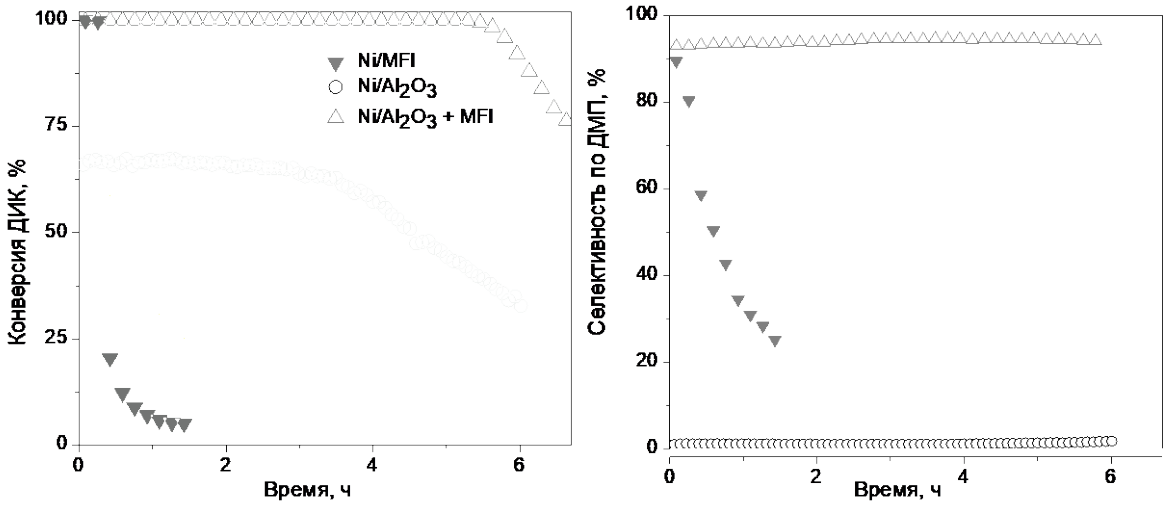



*Рис.1. Свойства катализаторов в реакции гидрирования диизопропилкетона*

## ЗД-II-25

При использовании бифункционального катализатора Ni/MFI, в начале эксперимента алкан образуется в значительных количествах. Однако реакция сопровождается высокой степенью дезактивации и существенным снижением селективности по ДМП.

Возможным подходом для минимизации негативных эффектов может стать использование "композитного катализатора", представляющего собой механическую смесь катализатора гидрирования карбонильных соединений и катализатора дегидратации спирта, получаемого на первой стадии. Для реакции гидродеоксигенации ДИК была приготовлена серия композитных катализаторов на основе катализатора гидрирования $Ni/Al_2O_3$ в комбинации с цеолитами структуры MFI и MTT. Реакция исследовалась при температурах 160-195 $^0$C, загрузке катализатора 1 г, времени контакта 1 с, концентрациях ДИК и $H_2$ соответственно 9 и 86 мольн %, и давлении 1-20 ат.

Наиболее перспективные результаты были получены с использованием в качестве сокатализатора цеолита MFI. Основными продуктами реакции являлись 2,4- и 2,3-диметилпентаны, селективность по которым составляла 82 и 12 % соответственно, при 100 % конверсии ДИК и суммарной производительности 1.54 г/$г_{кт}$. При проведении реакции при атмосферном давлении продолжительность работы катализатора без существенного снижения активности составляла 5.5 часов.

Наблюдаемое снижение активности, вероятнее всего, связано с образованием непредельных соединений. Их олигомеризация приводит к образованию труднолетучих продуктов, которые остаются на поверхности гетерогенного катализатора и являются причиной образования кокса. Повышение общего давления реакционной смеси до 15 ат позволило увеличить продолжительность стабильной работы катализатора до нескольких суток. По-видимому, при повышенном давлении происходит насыщение поверхности катализатора водородом, что ведет к увеличению скорости гидрирования образующихся олефинов и, соответственно, к уменьшению коксообразования.

Применение композитной загрузки катализаторов гидрирования и дегидратации в процессе деоксигенации диизопропилкетона продемонстрировало высокую эффективность данного приема. Наряду со значительным увеличением скорости реакции возрастает каталитическая стабильность, кардинально меняются целевые продукты реакции. Использование подобной системы открывает новые возможности для управления каталитическим процессом, приводя к увеличению эффективности производства целевого продукта.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390055-8)

**Литература:**

[1] Wittcoff H.A., Reuben R.G., Plotkin J. S., Industrial organic chemicals, Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
[2] Alotaibi A., Kozhevnikova E.F., Kozhevnikov I.V. J. Catal, 2012, 293, 141-144
[3] Simonikova J., Ralkova A., Kochloefl K., J. Catal.,1973, 29, 412-420.

# ЗД-II-26
# Каталитическая активность катализаторов на основе цеолитов в жидкофазном крекинге

Калмыкова Д.С., Дементьев К.И., Кузнецов П.С.
*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия*
*kalmykova.ds@ips.ac.ru*

Использование катализаторов на основе цеолитов в современной нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности вызывает проблему их быстрой дезактивации. Закупорка пор молекулами субстрата и продуктами его превращения ведет к снижению доступной для реакции поверхности катализатора и как следствие к снижению его активности. Однако решением данной проблемы может стать увеличение доли мезопор, уменьшение размера частиц катализаторов, а также проведение кислотнокатализируемых реакций в жидкой фазе.

В настоящей работе изучены основные особенности реакции жидкофазного крекинга н-алканов в присутствии цеолитов типов Y, ZSM-5 и Beta с различным соотношением $SiO_2/Al_2O_3$. Для исследования активности катализаторов использовали установку с реактором автоклавного типа, проточную по газу (давление водорода 7 атм) и снабженную механической мешалкой [1]. Каталитические эксперименты показали, что при повышении температуры реакции с 300 до 350 °C наблюдается резкий рост активности катализаторов в крекинге (рис.1). Однако имеет место существенное различие в активности образцов; цеолиты типа Y относятся к малоактивным (менее 1000 мг/(г*ч)), цеолит типа ZSM-5 с $SiO_2/Al_2O_3$ = 30 проявляет среднюю активность, равную около 2000 мг/(г*ч), а цеолиты типа Beta и цеолит ZSM-5 с соотношением $SiO_2/Al_2O_3$ = 80, имеют высокую активность – свыше 20000 мг/(г*ч).

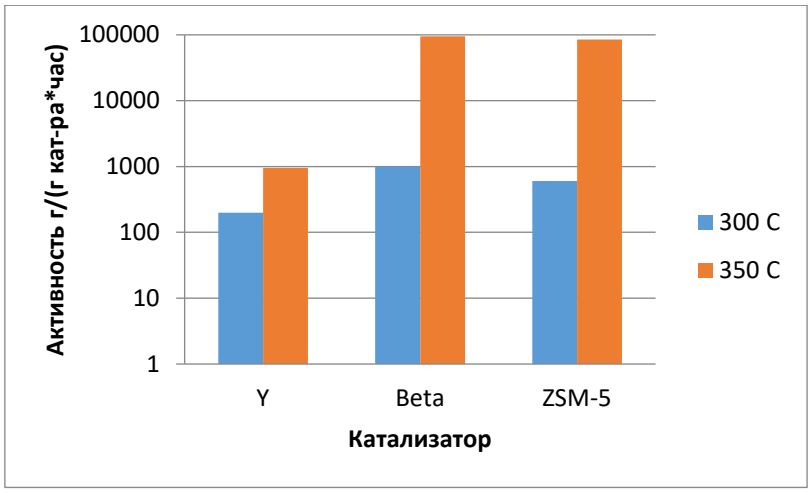



*Рис. 1. Каталитическая активность катализаторов в крекинге парафина П-2*

Также обнаружено, что вместе с удельной поверхностью частиц катализатора (размером менее 200 нм) существенно увеличивается каталитическая активность цеолитов и как следствие уменьшается скорость их дезактивации, в силу снижения диффузионных ограничений и доступности внутренней поверхности данных частиц для молекул субстрата.

Фактор пористости структуры катализатора определяет групповой состав жидких продуктов крекинга. Так, в присутствии широкопористых цеолитов (типа Y и Beta) с размером пор свыше 6 Å доля циклических и разветвленных углеводородов в продуктах крекинга составляет свыше 70%. В случае узкопористого цеолита ZSM-5 доля разветвленных снижается до 50-60% (рис.2).

*Рис. 2. Групповой состав жидкого продукта крекинга (350 °C)*

С повышением активности цеолита селективность реакции крекинга сдвигается в сторону образования жидких углеводородов, соотношение газ / жидкость, и, соответственно, относительный выход газа, существенно снижается. Кроме того, для каждого типа цеолита характерен специфичный состав газовой фракции.

При увеличении соотношения $SiO_2/Al_2O_3$ в рамках каждого структурного типа происходит изменение соотношения олефин/парафин: для цеолитов ZSM-5 соотношение этилен/этан увеличивается с 2,79 до 8,54, для цеолитов Y соотношение пропилен/пропан повышается с 1,61 до 5,17, для цеолитов Beta соотношение бутилены/бутаны увеличивается с 0,86 до 0,90.

В результате данной работы исследованы закономерности реакции жидкофазного крекинга, изучено влияние удельной площади поверхности частиц катализатора, размерных эффектов и пористости структуры цеолита на каталитическую активность.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № №17-73-30046.

**Литература:**

[1] Dement'ev K.I., Palankoev, T.A., Abramova, D.S., Kuznetsov, P.S., Zolotukhina, A.V., Maksimov, A.L., Khadzhiev, S.N. // Pet. Chem., vol. 59, no. 6, pp. 596–602, Jun. 2019.

# СД-II-27
# Каталитические свойства лигносульфонатов в реакции дегидратации одноатомных спиртов

Каримов О.Х., Миронова Ю.С.
*МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия*
*karimov@mirea.ru*

Лигносульфонаты представляют собой производные лигнина. Они являются отходом целлюлозно-бумажного производства и образуются в больших количествах в результате варки древесины. Особенностью структуры лигносульфонатов является то, что внутри макромолекулы находятся ионизированные сульфогруппы, придающие ей отрицательный заряд (рисунок 1). В зависимости от основания варочной кислоты получают натриевые, кальций-натриевые, аммонийные, кальций-аммонийные и магниевые соли лигносульфоновых кислот – технические лигносульфонаты. В зависимости от катиона, входящего в структуру лигносульфоната, проявляются различные свойства.

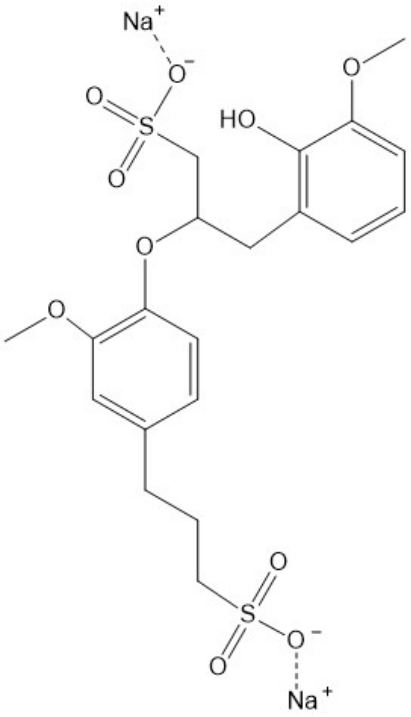



*Рис. 1. Структурная формула фрагмента макромолекулы лигносульфоната натрия*

Наличие катионов на поверхности лигносуфонатов представляет интерес с точки зрения применения их в катализе. В работе [1] указывается, что в водных растворах молекулы полимерного лигносульфоната скручиваются, образуя сферическую форму с сульфонатными группами на поверхности. В ряде промышленных процессов, например гидратации олефинов, дегидратации спиртов, этерификации, катализаторами выступают катиониты. В катионитах функциональная сульфогруппа находится в ионном состоянии. В работах [2-4] приводятся результаты осуществления реакций гидратации, этерификации органических соединений на катализаторах, полученных из лигнина и его производных (например, лигносульфонатов). При этом лигносульфонаты могут быть альтернативой ионообменным

смолам. Например, в работе [5] в результате конденсационной полимеризации лигносульфонатов с глюкозой получилось увеличить ионообменную емкости полимера.

В данной работе изучалась возможность использования технических лигносульфонатов в реакции дегидратации одноатомных спиртов. Сред них реакция дегидратации трет-бутилового спирта является важной для промышленного получения изобутилена. В качестве катализаторов для реакций дегидратации спиртов применяют полимеры, содержащие сульфокислотные группы $SO_3^-$, что делает ее привлекательной для рассмотрения каталитических свойств биополимеров лигносульфонатов. Было показано, лигносульфонаты проявляют каталитические свойства в реакции дегидратации трет-бутилового спирта лишь при сульфировании, т.е. внесении в структуру дополнительных групп $SO_3H^+$. Однако, применение исходных технических лигносульфонатов в качестве катализаторов реакции дегидратации одноатомных спиртов оказывается неэффективным.

**Благодарности:** Работа выполнена при поддержке гранта «Университетский» для молодых ученых РТУ МИРЭА.

**Литература:**

[1] Myrvold B.O. // Industrial Crops and Products. 2008. V. 27, Is. 2. P. 214-219.
[2] Liang F., Song Y., Huang C., Zhang J., Chen B. // Catalysis Communications. 2013. V. 40. P. 93-97.
[3] Parsell T., Yohe S., Degenstein J., Jarrell T., Klein I., Gencer E., Hewetson B., Hurt M., Kim J.I., Choudhari H., Saha B. // Green Chemistry. 2015. V. 17 (3). P. 1492-1499.
[4] Zainol M.M., Amin N.A.S., Asmadi M. // Bioresource Technology. 2015. V. 190. P. 44-50.
[5] Liang F.-B., Song Y.-L., Huang C.-P., Li Y.-X., Chen B.-H. // Ind. Eng. Chem. Res. 2013. V. 52, Is. 3. P. 1267–1274.

# ЗД-II-28
# Новый класс каталитических систем на основе комплексов Pd(0) и доступных органических реагентов для аддитивной полимеризации норборнена

Карпов Г.О.[1], Бермешев М.В
*1 – Институт нефтехимического синтеза им.А.В.Топчиева РАН, Москва*
*karpov@ips.ac.ru*

Норборнен и его производные являются привлекательными мономерами для дизайна материалов с улучшенными свойствами. Разнообразие синтетических подходов к получению производных норборнена, а также высокая активность этих соединений в полимеризации открывают широкие возможности для синтеза полимеров различного назначения на основе доступного нефтехимического сырья [1, 2]. Способность норборнена и его производных вступать в полимеризацию по различным механизмам позволяет получать полимеры с различным строением основной цепи [3, 4]. Особый интерес представляют аддитивные полинорборнены, обладающие насыщенными жесткими основными цепями. Для таких полимеров характерны повышенная термическая и химическая стабильность, улучшенные характеристики свободного объема, газопроницаемости, диэлектрической проницаемости и других характеристик [5]. Развитие этого направления связано с разработкой доступных и активных каталитических систем, способных вести полимеризацию различных мономеров норборненового ряда.

В настоящее время для решения этой задачи применяются каталитические системы на основе соединений переходных металлов (Ti, Zr, Ni или Pd), активированных с помощью металлоорганических (B-, Al-) сокатализаторов. Этот подход обладает рядом недостатков: дорогостоящие металлоорганические сокатализаторы, как правило, чувствительны к кислороду и влаге воздуха. Кроме того, остатки каталитической ухудшают эксплуатационные характеристики полимеров. Перспективным подходом представляется активация соединений Pd с помощью доступных органических соединений. Соединения Pd ранее демонстрировали высокую активность и толерантность к функциональным группам при полимеризации циклоалкенов [6]. Исследования каталитических систем на основе соединений Pd показали, что ключевой стадией процесса активации является образование связи Pd-C [7]. Это условие реализуется не только в присутствии металлоорганических реагентов, но также и при действии различных органических соединений – алкил- и арилгалогенидов, солей арендиазония и др. [8]. В свою очередь, хорошо известно, что образование связи Pd-C происходит в реакции Кателлани на стадии окислительного присоединения арилгалогенидов к комплексам Pd(0). Более того, было продемонстрировано, что норборнен способен внедряться по образовавшейся связи Pd-C. Это делает данный подход привлекательным с точки зрения каталитического синтеза высокомолекулярных соединений [9]. Поэтому мы провели исследования аддитивной полимеризации норборнена в присутствии

каталитических систем на основе комплексов Pd(0), активированных доступными органическими субстратами R-X.

Для исследования активности каталитических систем в аддитивной полимеризации была выбрана серия арилгалогенидов, которые участвуют в окислительном присоединении с комплексами Pd(0).

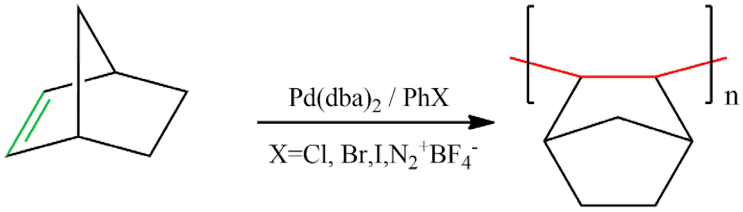



*Рис. 1. Аддитивная полимеризация норборнена.*

Впервые показана возможность проведения аддитивной полимеризации норборнена в присутствии комплексов Pd(0), активированных органическими сокатализаторами. Было продемонстрировано, что активность каталитических систем на основе $Pd(dba)_2$, активированного различными арилгалогенидами, существенно зависит от природы галогена. Активность каталитических систем может регулироваться путем введения заместителей в структуру арилгалогенидов. Использование новых каталитических систем позволило получить высокомолекулярные растворимые продукты. Строение полимеров подтверждено с помощью $^1$H ЯМР спектроскопии.

**Благодарности:** Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ №. МД-1818.2020.3.

**Литература:**

[1] Petrov VA, Davidson F, Krusic PJ, et al. Cycloaddition reaction of quadricyclane and fluoroolefins. *J Fluor Chem* 2005; 126: 599–608.
[2] Guseva MA, Alentiev DA, Bermesheva E V., et al. The selective hydrosilylation of norbornadiene-2,5 by monohydrosiloxanes. *RSC Adv* 2019; 9: 33029–33037.
[3] Vougioukalakis GC, Grubbs RH. Ruthenium-based heterocyclic carbene-coordinated olefin metathesis catalysts. *Chem Rev* 2010; 110: 1746–1787.
[4] Kim DG, Bell A, Register RA. Living Vinyl Addition Polymerization of Substituted Norbornenes by a t-Bu3P-Ligated Methylpalladium Complex. *ACS Macro Lett* 2015; 4: 327–330.
[5] Bermeshev M V., Chapala PP. Addition polymerization of functionalized norbornenes as a powerful tool for assembling molecular moieties of new polymers with versatile properties. *Prog Polym Sci* 2018; 84: 1–46.
[6] Lipian J, Mimna RA, Fondran JC, et al. Addition polymerization of norbornene-type monomers. High activity cationic allyl palladium catalysts. *Macromolecules* 2002; 35: 8969–8977.
[7] Bermesheva E V., Wozniak AI, Andreyanov FA, et al. Polymerization of 5-alkylidene-2-norbornenes with highly active pd-n-heterocyclic carbene complex catalysts: catalyst structure-activity relationships. *ACS Catal* 2020; 10: 1663–1678.
[8] Galushko AS, Prima DO, Burykina J V., et al. Comparative study of aryl halides in Pd-mediated reactions: key factors beyond the oxidative addition step. *Inorg Chem Front*. Epub ahead of print 2021. DOI: 10.1039/d0qi01133a.
[9] Chai DI, Thansandote P, Lautens M. Mechanistic studies of Pd-catalyzed regioselective aryl C-H bond functionalization with strained alkenes: Origin of regioselectivity. *Chem - A Eur J* 2011; 17: 8175–8188.

# ЗД-II-29
# Получение реактивного топлива совместной переработкой нефтяного и растительного сырья

Красильникова Л.А., Гуляева Л.А., Минаев А.К., Битиев Г.В., Кулинич А.Л.
*АО «ВНИИ НП», Москва, Россия*
*krasilnikovala@vniinp.ru*

В транспортном секторе, являющимся одним из наиболее крупных эмитентов парниковых газов (ПГ), второе место по выбросам после автомобильного транспорта занимает авиация [1]. Наиболее реальной и доступной альтернативой с высоким экологическим эффектом является использование авиабиотоплива по причине нулевого «углеродного следа» продуктов переработки растительного сырья. По сравнению с авиационным керосином, типичные значения снижения эмиссии ПГ при использовании, например, HVO — биотоплива из растительных масел (от англ. Hydrotreated Vegetable Oils) варьируются от 40% до 65%. [2].

В данной работе представлены результаты исследований двухстадийной технологии гидропереработки смеси прямогонной дизельной фракции (ПДФ, 70- 85% об.) и технических растительных масел (ТРМ, 30-15% об.) с выходом авиабиокеросина до 55% мас. на исходное сырьё (рис.1).

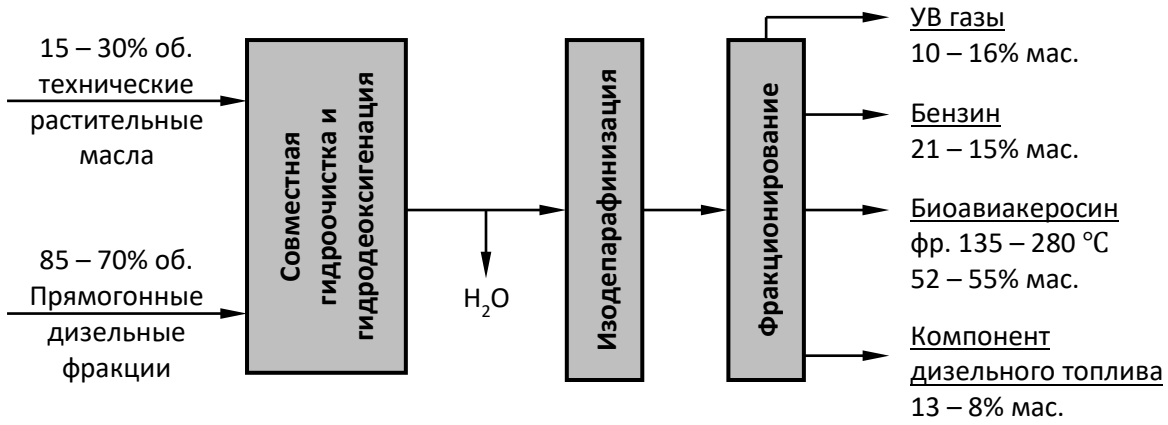



*Рис. 1. Схема совместной гидропереработки нефтяного и растительного сырья*

Смесь прямогонного дизельного топлива и технического растительного (рапсового) масла подвергалась сначала гидроочистке и гидродеоксигенации (параметры процесса: Р = 8 МПа, Т = 350-360°С, ОСПС = 0,8-1,0 $ч^{-1}$, соотношение водород/сырьё 800 $н.дм^3/дм^3$) с использованием промышленного катализатора гидроочистки, затем гидрокрекингу и изодепарафинизации (параметры процесса: Р = 3 МПа, Т = 320-340°С, ОСПС = 2-3 $ч^{-1}$, соотношение водород/сырьё 1000 $н.дм^3/дм^3$) на специально разработанном для этих целей катализаторе. Отработка технологии осуществлялась на пилотных установках научно-производственного цеха АО «ВНИИ НП» по методикам, адаптированным к изучаемым процессам. Гидрогенизаты, полученные переработкой сырья с содержанием 15 – 30% об. ТРМ, подвергались разгонке на АРН-2 по ГОСТ 11011-85 с выделением фракций: бензиновой, керосиновой и остаточной.

Качество гидрогенизата I ступени – содержание серы менее 10 мг/кг, кислотное число – 0,7-0,9 мг КОН/100 г топлива, содержание керосиновой фракции 135-280°С – 30 (15% ТРМ в сырье) и 26% мас. (30% ТРМ в сырье). Качество гидрогенизата II ступени – выход керосиновой фракции 135-280°С – 52% мас. (15% об. ТРМ в сырье) и 55% мас. (30 % об. ТРМ в сырье).

Прирост керосиновой фракции объясняется наличием в катализаторе II ступени крекирующего компонента, который обеспечивает гидрокрекинг и изомеризацию «хвостовых» фракций. Это подтверждается данными молекулярно-массового распределения н-парафинов в гидрогенизатах I и II ступеней процесса (рис. 2 и 3). При этом по данным хромато-масс-спектрометрии содержание парафиновых углеводородов нормального и изостроения в керосиновой фракции 135-280°С увеличилось, в основном, за счёт соединений изостроения, количество которых возросло в 2 раза.

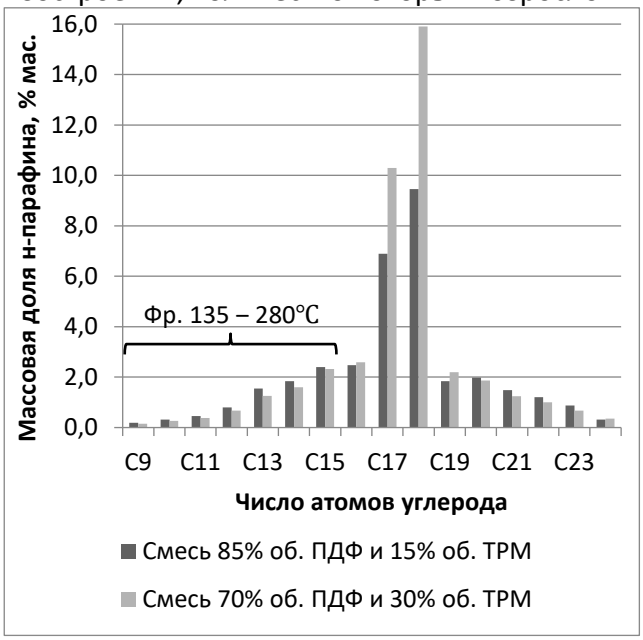



*Рис. 2. Молекулярно-массовое распределение н-парафинов в гидрогенизате I ступени*

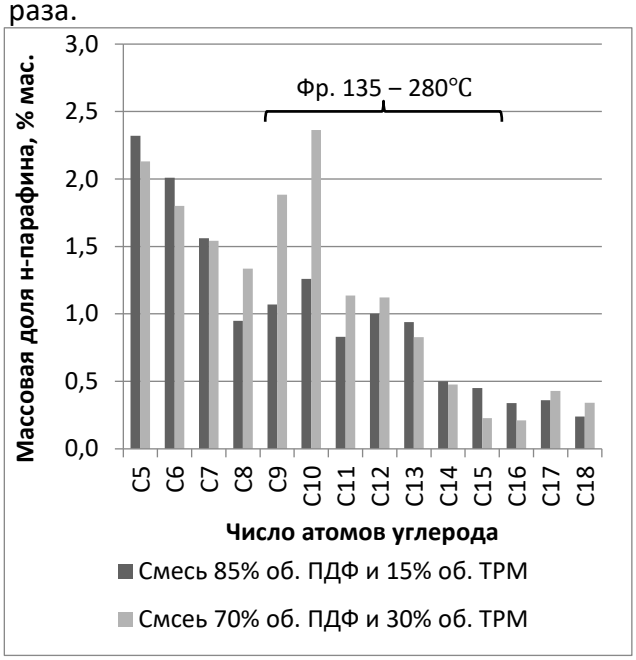



*Рис. 3. Молекулярно-массовое распределение н-парафинов в гидрогенизате II ступени*

Результаты испытания экспериментальных образцов реактивных топлив показали, что обр. № 1 (15% об. биокомпонента в сырье) соответствует требованиям ГОСТ 12308 на топливо марки Т-8В (плотность обр. № 1 при 20°С 809 кг/м$^3$) и обр. № 2 (30% об. биокомпонента в сырье) - требованиям ГОСТ 10227 на топливо марки РТ (плотность обр. № 2 при 20°С 795,5 кг/м$^3$).

**Благодарности**: Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ, Соглашение № 14.574.21.0139 от 26.09.2017 г., уникальный идентификатор RFMEF157417X0139).

**Литература:**

[1] Бондаренко Л.В, Маслова О.В., Белкина А.В., Сухарева К.В. Глобальное изменение климата и его последствия. Вестник РЭУ им. Г.В. Плеханова. 2018, 2 (98), 84–93.
[2] On board. A sustainable future. Aviation and climate change. ICAO Environmental Report, 2016, 10–249.

## ЗД-II-30

# Влияние состава катализатора крекинга на выход легких олефинов при совместном превращении сырья нефтяного и растительного происхождения

Липин П.В., Доронин В.П., Потапенко О.В., Сорокина Т.П.
*Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН, Омск, Россия*
*lipin@ihcp.ru*

В связи с ужесточением экологических требований в последнее десятилетие отмечается интерес к использованию возобновляемых ресурсов в качестве компонентов сырья каталитического крекинга, в частности растительных масел [1-5]. Состав целевых продуктов каталитического крекинга, как при превращении вакуумного газойля (традиционного сырья), так и его смеси с растительным маслом, возможно регулировать. Существует несколько приемов, позволяющих изменить состав продуктов крекинга в сторону увеличения отбора того или иного продукта. Например, катализаторы крекинга нефтехимической направленности отличаются наличием в составе, помимо цеолита Y, цеолита ZSM-5 [6]. Данный цеолит осуществляет вторичный крекинг углеводородов бензиновой фракции, что позволяет увеличить выход легких олефинов. Дополнительно добиться увеличения выхода олефинов $C_3$ и $C_4$ в процессе крекинга можно за счет предварительного модифицирования цеолитов, в частности модифицирования фосфором [7-9]. Кроме того, введение в состав катализатора крекинга новых компонентов может позволить увеличить отбор легких олефинов. Одним из таких возможных компонентов является Mg-Al смешанный оксид. Таким образом, целью данной работы является исследование состава катализатора крекинга при совместном превращении вакуумного газойля с растительным маслом для получения максимального количества олефинов $C_3$ и $C_4$.

При превращении смеси вакуумного газойля с подсолнечным маслом на бицеолитных катализаторах с повышенным содержанием цеолита ZSM-5 (15-20 мас. %) отмечается повышение суммарного выхода пропан-пропиленовой (ППФ) и бутан-бутиленовой (ББФ) фракций с высоким содержанием в них олефинов (табл. 1).

*Табл. 1. Состав пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракций при крекинге смеси вакуумного газойля (90 мас. %) и подсолнечного масла (10 мас. %)*

| Состав цеолитного компонента HY / HZSM-5, мас. % / мас. % | Выход ППФ, мас. % | | Выход ББФ, мас. % | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $C_3$ | $C_{3=}$ | изо-$C_4$ | н-$C_4$ | изо-$C_{4=}$ | н-$C_{4=}$ |
| 20 / 5 | 1,7 | 6,1 | 8,1 | 1,3 | 1,0 | 3,8 |
| 15 / 10 | 1,5 | 7,2 | 7,9 | 1,1 | 1,9 | 4,6 |
| 10 / 15 | 1,6 | 7,9 | 8,4 | 1,2 | 2,5 | 4,9 |
| 5 / 20 | 1,3 | 8,5 | 6,6 | 1,0 | 3,6 | 5,7 |

Модифицирование цеолитов HPЗЭУ и HZSM-5 фосфором ведет к снижению удельной площади поверхности, а также объема микропор. Это связано с частичной блокировкой входных окон и сужением каналов цеолитов из-за образующихся в результате модифицирования соединений фосфора. Кроме того, при нанесении фосфора отмечается снижение общей кислотности цеолитов. При крекинге смеси вакуумного газойля с

подсолнечным маслом установлено, что модифицирование цеолитов ведет к повышению выхода олефинов $C_3$ и $C_4$ (рис. 1). Это обусловлено, во-первых, снижением силы кислотных центров цеолитов. Во-вторых, диффузионными ограничениями, возникающими от присутствия соединений фосфора в каналах цеолитов, которые препятствуют протеканию реакций переноса водорода.

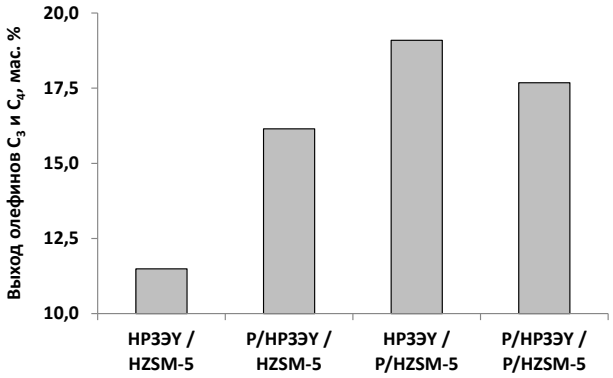



*Рис. 1. Выхода олефинов $C_3$ и $C_4$ при крекинге смеси вакуумного газойля (90 мас. %) и подсолнечного масла (10 мас. %)*

При крекинге смеси вакуумного газойля с подсолнечным маслом введение в состав катализатора Mg-Al смешанного оксида ведет к повышению образования олефинов $C_3$ и $C_4$, что связано со снижением активности протекания реакций переноса водорода. При этом, чем выше значение мольного соотношения магния к алюминию в смешанном оксиде, тем выше содержание олефинов в ППФ и ББФ (табл. 2).

*Табл. 2. Содержание олефинов в пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракциях при крекинге смеси вакуумного газойля (90 мас. %) и подсолнечного масла (10 мас. %)*

| Содержание олефинов в газовых фракциях | Мольное соотношение Mg : Al в смешанном оксиде | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 4,30:1 | 1,90:1 | 0,32:1 | - |
| $C_{3=}$/Сум$C_3$, % | 64,6 | 63,2 | 56,9 | 52,1 |
| Сум$C_{4=}$/Сум$C_4$, % | 28,9 | 24,5 | 20,5 | 16,8 |

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

**Литература:**

[1] Doronin V.P., Potapenko O.V., Lipin P.V., Sorokina T.P. // Fuel. 2013. V.106. P. 757-765.
[2] Mammadova T., Abbasov M., Movsumov N., Latifova T., Hasanova A., Kocharli Z., Khalafova İ., Abbasov V. // Egyptian Journal of Petroleum. 2018. V.27. P. 1029-1033.
[3] Bezergianni S., Dimitriadis A., Kikhtyanin O., Kubička D. // Progress in Energy and Combustion Science. 2018. V.68. P. 29-64.
[5] Lipin P.V., Potapenko O.V., Sorokina T.P., Doronin V.P. // Petroleum Chemistry. 2019. V.59. P. 657-665.
[4] Azis Z., Heru Susanto B., Nasikin M. // International Journal of Engineering Research and Technology. 2019. V.12, P. 2676-2682.
[6] Wang D.Z. // Applied Catalysis A: General. 1996. V.141. P. N4-N5.
[7] Rahimi N., Moradi D., Sheibak M., Moosavi E., Karimzadeh R. // Microporous and Mesoporous Materials. 2016. V.234. P. 215-223.
[8] Ji Y., Yang H., Yan W. // Molecular Catalysis. 2018. V.448. P. 91-99.
[9] Wattanapaphawong P., Reubroycharoen P., Mimura N., Sato O., Yamaguchi A. // Fuel Processing Technology. 2020. V.202. P. 106367.

## ЗД-II-31

# Утилизация парниковых газов с использованием новых катализаторов, полученных из ионных *d-f* гетерометаллических комплексных соединений

Локтев А.С.[1–3], Гавриков А.В.[2], Мухин И.Е.[1], Иванова Е.А.[1], Исаева Е.А.[1], Дедов А.Г.[1–3], Моисеев И.И.[1–3]

*1 – Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина, Москва, Россия*

*2 – Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия*

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

*al57@rambler.ru*

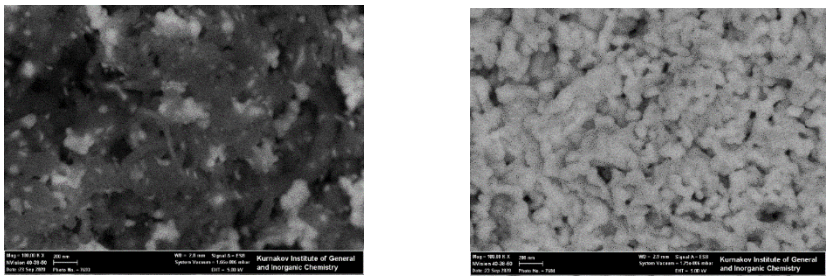
Создание активных, селективных и стабильных катализаторов переработки парниковых газов в синтез-газ – один из перспективных подходов к решению проблемы глобального потепления [1]. Получаемый синтез-газ является ценным полупродуктом нефтехимии.

В настоящей работе разработаны и исследованы новые катализаторы утилизации парниковых газов, полученные из предшественников - индивидуальных 3*d*-4*f* гетерометаллических комплексных соединений (КС). Представляло интерес изучение влияния состава и строения КС на селективность и стабильность получаемых катализаторов. В качестве прекурсоров катализаторов изучены ионные КС состава: $[Ni(bpy)_3][La(NO_3)_5(MeCN)]$ (**1**), $[Ni(phen)_3][La(NO_3)_5(MeCN)]\cdot 2MeCN$ (**2**), $[Co(phen)_3][Sm(NO_3)_5]\cdot 3MeCN$ (**3**). (MeCN – ацетонитрил; bpy = 2,2'-бипиридил, phen = 1,10-фенантролин). Структуры КС определены методом РСА. Особенности состава и строения КС, соотношение атомов гетерометаллов, оптимальное для получения из них сложных оксидов $LnMO_3$ – подтверждены методами ЛРСМА и ИК-спектроскопии**.**

Проведено комплексное (ТГ с масс-спектральным детектированием газообразных продуктов, ДСК) исследование термического разложения КС в инертной атмосфере и на воздухе. Выполнено комплексное (РФА, РЭМ, ЛРСМА и др.) изучение продуктов твердофазного термолиза КС. Оптимизированы условия (скорость нагрева, температура и время изотермического отжига) получения из синтезированных КС поликристаллических образцов с преобладающим (≥90 масс. %) содержанием фазы соответствующего перовскита $LnMO_3$. Образцы обозначены: $LaNiO_3$(1)- получен из комплекса **1**; $LaNiO_3$(2) –из комплекса **2**; $SmCoO_3$(1) –из комплекса **3**; $SmCoO_3$(2) –из комплекса **3**, подвергнутого предварительной обработке методом сверхкритического антисольвентного осаждения (SAS) [2].

Изучены каталитические свойства наработанных перовскитов в реакциях углекислотной (УКМ) и кислородной (ККМ) конверсии метана. Все катализаторы показали близкие к 100% выходы $H_2$ и CO, достигавшиеся в реакциях ККМ и УКМ при 900 °C и подаче в реактор неразбавленных инертным газом смесей $CH_4$ с $O_2$ или $CO_2$ в соотношении $CH_4/O_2 = 2$; $CH_4/CO_2 = 1$. Во всех случаях образование синтез-газа из подаваемых газовых смесей начиналось при достижении определённой температуры, но после достижения оптимальной температуры 900 °C и последующего охлаждения выходы продуктов были больше, чем при первоначальном нагреве. Это указывает на стабильность каталитического действия. Катализаторы различались способностью к образованию поверхностного углерода.

Катализатор на основе $SmCoO_3$(1) в реакции УКМ зауглероживался в максимальной степени, что приводило к закупорке реактора. В то же время, катализатор $SmCoO_3$(2) – полученный из комплекса **3**, подвергнутого предварительной микронизации методом SAS, оказался более стабильным, что, видимо, объясняется разницей в размерах и форме частиц катализаторов. В реакции ККМ образование поверхностного углерода было менее значительным, а при использовании $LaNiO_3$(2) и $SmCoO_3$(2) практически не происходило. Установлено, что после проведения ККМ и УКМ перовскитная структура катализатора $LaNiO_3$(1) превратилась в смесь оксида никеля, оксида, гидроксида и оксикарбоната лантана. $LaNiO_3$(2) после катализа образовывал аналогичную смесь, в которой методом РФА удалось фиксировать частицы металлического никеля. Присутствие никеля в обоих образцах подтверждается данными термогравиметрического анализа. Перовскиты $SmCoO_3$(1) и $SmCoO_3$(2) после катализа образовывали композит, содержащий частицы металлического кобальта со средним размером около 20 нм, диспергированные в матрице оксида самария.



**а** **б**

*Рис. 1 РЭМ микрофотографии при увеличении x100000 катализатора $SmCoO_3$(2) после УКМ (а) и ККМ (б).*

Полученные результаты показывают, что катализатор $SmCoO_3$(2), полученный из подвергнутого SAS-обработке комплекса **3**, характеризуется формой и размером частиц, способствующими более селективному и стабильному протеканию процессов ККМ и УКМ.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено влияние состава и строения комплексов-предшественников, а также условий их предварительной обработки, на фазовый состав, особенности строения частиц, и, в результате, на селективность и стабильность получаемых катализаторов.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект 20-13-00138) и в рамках государственного задания ИНХС РАН (проведение реакции ККМ с использованием катализатора $LaNiO_3$(1)). Исследования методами РЭМ и ЛРСМА проведены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

**Литература:**

[1] Song C. // Catalysis Today. 2006. V. 115. P. 2–32.
[2] Воробей А.М., Покровский О.И., Устинович К.Б. и др. // Вестник РФФИ. 2017. Т. 93. № 1 (93). С. 84-95.

## ЗД-II-32
## Синтез наноразмерного цеолитного катализатора с использованием метода механического размола

Кузнецов П.С., Малявин В.В., Калмыкова Д.С., Дементьев К.И.
*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия*
*malyavin@ips.ac.ru*

Постоянное увеличение доли тяжелых и битуминозных нефтей в структуре нефтедобычи, а также повышение мирового спроса на продукты их переработки, подталкивает нефтяные компании и ученых искать новые пути для повышения активности цеолитных катализаторов. К одному из таких подходов относится увеличение количества активных центров на поверхности катализатора, что может быть достигнуто за счет уменьшения размера частиц цеолита до 10-200 нм [1]. К преимуществам данного подхода можно отнести уменьшение диффузионного/адсорбционного пути молекул сырья, что существенно ускоряет процесс взаимодействия молекул с активным центром, уменьшение образования кокса на поверхности частиц и улучшение катионного обмена молекул [2]. Синтезировать наноразмерные цеолиты можно при помощи механического размола на бисерной мельнице – так называемый метод «Top-down» [3]. Данный подход позволяет быстро и дешево получать наноцеолитные катализаторы с заранее заданными физико-химическими параметрами, которые в перспективе способны заменить современные промышленные аналоги.

В данной работе были проведены исследования по получению наноразмерного цеолита NaX, использующегося в качестве модельного соединения, на лабораторном аттриторе компании Union Process марки HD-01 с максимальной частотой вращения 3000 об/мин. Синтез наночастиц проводили с использованием методики мокрого помола, где в качестве среды применялась дистиллированная вода. Для получения наноцеолитов с оптимальными эксплуатационными показателями варьировались такие параметры размола как размер используемого бисера, составлявший 0,5 - 5 мм, время размола от 15 мин до 4 часов, скорость вращения 400-2000 об/мин и соотношение количества бисера к цеолиту (по массе). Распределение по размерам частиц после размола определяли методом динамического светорассеяния на приборе ZetasizerNanoZS, предварительно приготавливая суспензию цеолита в н-гексадекане в присутствии 1% ПАВа – SPAN-80. Фазовый состав размолотых образцов определяли с помощью рентгеновского спектрометра RigakuRotaflex RU-200. Для исследования активности катализаторов в крекинге использовали установку с реактором автоклавного типа, проточную по газу и снабженную механической мешалкой.

Хорошо известно, что ключевой характеристикой, отвечающей за активность цеолита в катализе, является его кристаллическая структура [4], которая деформируется в ходе размола, деактивируя катализатор. Поэтому для синтеза наиболее эффективных катализаторов необходимо не только наименьший размер частиц, но и высокая степень их кристалличности. Сочетание этих двух параметров позволяет выявить наиболее активные образцы. Исследование показывает, что частота оборотов коррелирует со скоростью аморфизации цеолита, поэтому наиболее удобно получать частицы с заданными параметрами на скоростях,

не превышающих 700-900 об/мин. Малые времена размола 10-15 минут способны модифицировать поверхность цеолита, формируя нанокристаллиты, кристалличность, которых увеличивается даже по сравнению с исходным образцом и достигает 113% (рис. 1), что связано с частичным разрушением каркаса цеолита мелющей средой. С увеличением времени размола кристалличность структуры планомерно падает, вплоть до 65%.

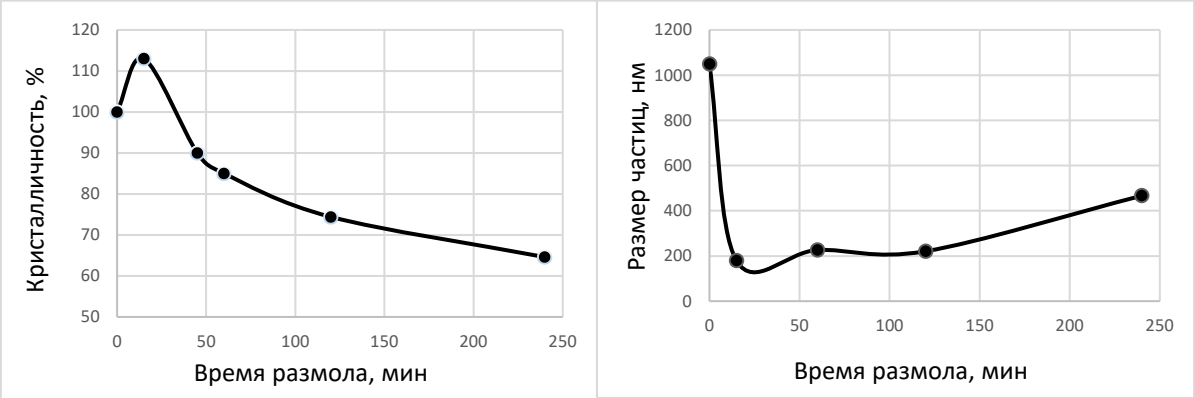



*Рис. 1. Влияние времени размола на показатель кристалличности цеолита NaX (рисунок слева) и размер частиц (рисунок справа) при фиксированной скорости 600 об/мин*

С другой стороны, время размола ведет к агрегации наночастиц с увеличением их размера в среднем до 466 нм, тогда как малые времена размола способствуют получению более мелких частиц цеолитов, в среднем, до 179 нм (рис. 1). Оптимальными условиями для получения наиболее активных образцов в крекинге являются времена размола 30-60 мин при 600 об/мин, так как общее распределение частиц более селективно, а максимальный показатель не превышает 350 нм.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № №17-73-30046.

**Литература:**

[1] Tosheva L., Valtchev V. P. Nanozeolites: synthesis, crystallization mechanism, and applications //Chemistry of materials. – 2005. – Т. 17. – №. 10. – С. 2494-2513.
[2] Gopalakrishnan S. et al. Wet milling of H-ZSM-5 zeolite and its effects on direct oxidation of benzene to phenol //Applied Catalysis A: General. – 2007. – Т. 327. – №. 2. – С. 132-138.
[3] Wakihara T. et al. Bead-milling and postmilling recrystallization: an organic template-free methodology for the production of nano-zeolites //Crystal Growth & Design. – 2011. – Т. 11. – №. 4. – С. 955-958.
[4] Boréave A., Auroux A., Guimon C. Nature and strength of acid sites in HY zeolites: a multitechnical approach //Microporous Materials. – 1997. – Т. 11. – №. 5-6. – С. 275-291.

# ЗД-II-33
# Поверхностно-модифицированные природные полимеры в качестве гетерогенных катализаторов оксигенирования п-ксилола

Чопабаева Н.Н., Мукашева А.Г.
*Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан*
*la.mamil@mail.ru*

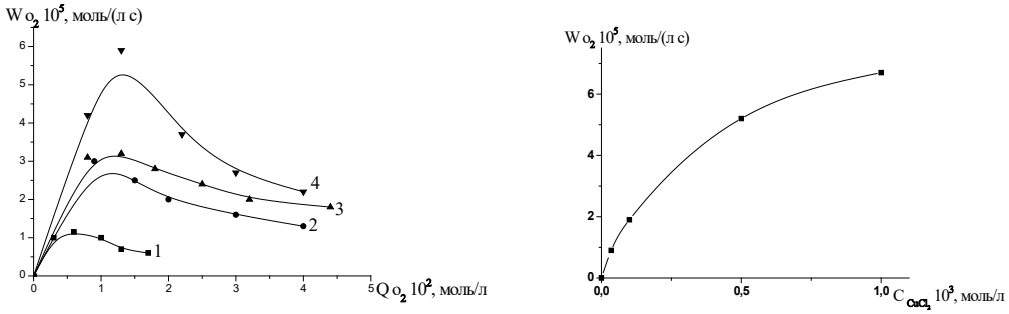
В последнее время для разработки способов получения кислородсодержащих соединений в качестве катализаторов используют металлокомплексные соединения, закрепленные на полимерную матрицу, поскольку они сочетают лучшие свойства гомогенных и гетерогенных катализаторов. Наиболее перспективными для жидкофазного окисления алкилароматических соединений кислородом являются иммобилизованные катализаторы на основе комплексов переходных металлов. Преимуществом данных катализаторов является проведение процесса в более мягких условиях для перевода углеводородов в ценные кислородсодержащие продукты, широко используемые в промышленности и в основном органическом синтезе.

В данной работе представлены экспериментальные результаты по жидкофазному оксигенированию *п*-ксилола при температуре 303-323 К и атмосферном давлении кислорода в присутствии комплексов меди (II), иммобилизованных на лигноцеллюлозную полимерную матрицу (П). Катализатор готовили методом комплексообразования в растворе соли Cu (II). Координационное связывание ионов меди с полимерной подложкой осуществлялось посредством взаимодействия с функциональными группами носителя (≡N, =NH, $–NH_2$), обладающими донорной активностью.

Методами ИК-спектроскопии, химического и хроматографического анализа катализата установлено, что основным продуктом реакции оксигенирования *п*-ксилола является *п*-толуиловый альдегид. Степень превращения *п*-ксилола достигает 25% в течение 30 минут, а селективность по *п*-толуоловому альдегиду – 70%. Предварительно проведенная серия опытов по окислению *п*-ксилола кислородом в присутствии комплексов меди (II) без подложки показала, что в изучаемых условиях комплексы металлов самостоятельно не способны катализировать процессы окисления. Катализ протекает без окислительной деструкции полимерной матрицы.

Для определения механизма реакции оксигенирования исследовано влияние компонентов каталитической системы $CuCl_2 – O_2 – C_6H_4(CH_3)_2 – H_2O –$ П и температуры на кинетику процесса. Результаты окисления *п*-ксилола кислородом в присутствии хлоридных комплексов меди (II) в координатах $W_{O2} - Q_{O2}$, представлены на рис. Конверсионные кривые имеют аутокаталитический характер. С увеличением концентрации $CuCl_2$ от 0 до $1{,}0\cdot10^{-3}$ моль/л в каталитической системе $CuCl_2–H_2O–$П$–CCl_4$ скорость поглощения кислорода возрастает в 7 раз. Увеличение скорости реакции связано с образованием биядерных комплексов меди (II) (4).

Зависимость скорости реакции (1) от концентрации катализатора описывается математическим уравнением:




а б

*Рис. а)Конверсионные кривые Т=303 К, $P_{O_2}$=93 кПа, $C_{C_6H_4(CH_3)_2}$ = 0,81 моль/л; $C_П$=0,1·г, $C_{H_2O}$=5,6 моль/л; $C_{CuCl_2} \cdot 10^3$, моль/л: 1 – 0,1; 2 – 0,14; 3 – 0,5; 4 – 1,0. б) Зависимость $W_{O_2}$ от $C_{CuCl_2}$*

$$Wo_2 = \frac{k_1 \cdot \alpha_1 \cdot C_{CuCl_2} + k_2 \cdot \alpha_1 \cdot \alpha_2 \cdot C^2_{CuCl_2}}{1 + \alpha_1 \cdot C_{CuCl_2} + \alpha_1 \cdot \alpha_2 \cdot C^2_{CuCl_2} +} \qquad (2)$$

где $\alpha_1$, $\alpha_2$ – константы следующих равновесий:

$$CuCl_2 \overset{\alpha_1}{\leftrightarrow} CuCl^+ + Cl^- \qquad (3)$$

$$CuCl^+ + CuCl^+ \overset{\alpha_2}{\leftrightarrow} Cu\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}Cu^{2+} \qquad (4)$$

Исходя из диаграммы накопления комплексов меди можно предположить, что в изученном интервале концентраций ионов металла ответственными за окисление *п*-ксилола являются комплексы, содержащие моно- ($CuCl^+$) и биядерные ($Cu_2Cl_2^{2+}$) фрагменты.

Исследовано влияние температуры на процесс окисления *п*-ксилола при оптимальных концентрациях каталитической системы RH–$CuCl_2$–$H_2O$–П–$CCl_4$ ($C_{CuCl_2}$=1,0·$10^{-3}$, $C_{RH}$=0,81, $C_{H2O}$=5,5моль/л, $C_П$=0,1г, $P_{O2}$=93,3кПа). Полученные экспериментальные результаты хорошо описываются уравнением Аррениуса: $W = W_0 \exp(-40{,}1/RT)$.

На основании проведенных кинетических, хроматографических и спектрофотометрических исследований делается предположение о механизме процесса оксигенирирования *п*-ксилола в присутствии комплексов меди (II), закрепленных на полимерную матрицу. Поскольку не наблюдается ингибирования ловушками свободных радикалов, по-видимому, процесс протекает по одноэлектронному механизму. Предлагаемый механизм включает образование промежуточного комплекса $[Cu_2(П)XnRH(O_2)_2]^{3-n}$. Макролиганд (П) является донорным лигандом, входя в координационную сферу меди (II), понижает заряд меди и этим способствует координации кислорода. Кислород, входя в координационную сферу Cu (II), перетягивает часть электронной плотности на свою разрыхляющую π-орбиталь. В результате такого перераспределения повышается электрофильность центрального атома Cu (II) и облегчается координация *п*-ксилола, и происходит взаимодействие с координированным лигандом ($Cl^-$). Окисленный лиганд ($Cl^0$) атакует координированную молекулу *п*-ксилола. Комплекс при этом распадается с образованием продукта одноэлектронного окисления – $(C_6H_4(CH_3)_2$.

# ЗД-II-34
# Каталитическая термополиконденсация, как перспективный процесс получения нефтяного пека

Михайлец Н.Р., Синицин С.А., Шуляка С.Е.
*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*
*nikitastyle94@gmail.com*

Углеродные материалы (УМ) обладают уникальными физико-химическими, физико-механическими и эксплуатационными свойствами и находят широкое применение в различных областях промышленности, например, в металлургии, машиностроении, химической промышленности, авиационной и ракетной технике, электротехнической промышленности, атомной энергетике, медицине. К данному виду материалов, можно отнести углеродные волокна, электроды, а также углеродные конструкционные материалы (УКМ).

Нефтяные пеки, по сравнению с каменноугольными пеками, содержат меньшее количество поликонденсированных ароматических соединений и, следовательно, значительно меньший выход коксового остатка. Пониженная коксообразующая способность затрудняет их использование взамен каменноугольного пека, несмотря на лучшие экологические характеристики. В связи с этим стоит острая проблема по созданию новой технологии получения нефтяного пека, лишенного перечисленных недостатков.

Основным методом получения нефтяного пека является термополиконденсация. Термополиконденсация позволяет получать пеки с температурой размягчения 65-100°С, плотностью 1250-1300 кг/м$^3$. Процесс термополиконденсации является плохо управляемым, требователен к составу сырья и не позволяет получать сырье для современных УКМ. Преодолеть недостатки присущие процессу термополиконденсации можно в каталитическом процессе, поскольку каталитические процессы легче управляются изменением количества и состава катализатора и технологическими параметрами.

Авторами предложен спектр катализаторов и каталитических добавок, позволяющий получать пеки требуемого качества из различного нефтяного сырья. Процесс термополиконденсации проходит в мягких условиях при температурах до 200°С и давлениях 0,1-2 МПа. При использовании нанесенных на нанотрубки и нановолокна каталитических систем возможно получение волокон и коксов армированных наноуглеродом. В процессе исследований определены технологические параметры, влияющие на выход и качество получаемого пека.

Пеки, полученные на пилотной установке, являются мезофазными, имеют температуру размягчения в интервале 200-400°С и содержат мезофазу в интервале 50-100%, что является хорошими показателями для получения высокомодульных, высокопрочных углеродных волокон. Конструкционный графит на основе полученного пека по структуре и механическим свойствам удовлетворяет современным требованиям к подобным материалам.

# ЗД-II-35
# Ni катализатор на основе сверхсшитого полистирола для высокоэффективного синтеза N-Метил-D-Глюкозамина

Михайлов С.П.[1], Долуда В.Ю.[2], Молчанов В.П.[2], Сульман М.Г.[2]
*1 – Тверской государственный университет, Тверь, Россия*
*2 – Тверской государственный технический университет, Тверь, Россия*
*stefan.oblivion@mail.ru*

Амины это одними из ключевых промежуточных продуктов в синтезе различных веществ и полимеров. Как правило можно синтезировать прямым аминирование мальцилгалогенидов. Другой способ получения аминов - прямое аминирование спиртов. При этом в этих методах для аминирования используются субстраты на основе нефти или природного газа [1].

Восстановительное аминирование включает преобразование связей C = O в связи CN и проводится в два этапа. Первый этап - имин образуется из глюкозы и аммиака или первичного амина. После чего полученный имин восстанавливается молекулярным водородом или донорами водорода [2]. Эта стадия выполняется в присутствии катализатора [3].

Каталитическая гидроконденсация D-глюкозы с метиламином может быть применена при синтезе метилглюкозамина [4]. Метиламин реагирует с глюкозой в метаноле с образованием N-алкилполигидроксииминов. Глюкоза реагирует с метиламином, и полученный аддуктгидрируется с образованием N-метилглюкамина. Производство N-метилглюкамина еще в 1935 году было запатентовано американским ученым Роберт Б. Флинт и Пол Л. Сальсберг, законным владельцем является крупная химическая компания EI duPontdeNemours&Company[5]. Реакция производства N-метилглюкамина путем восстановительного аминирования протекает в одну или две стадии (рис. 1).

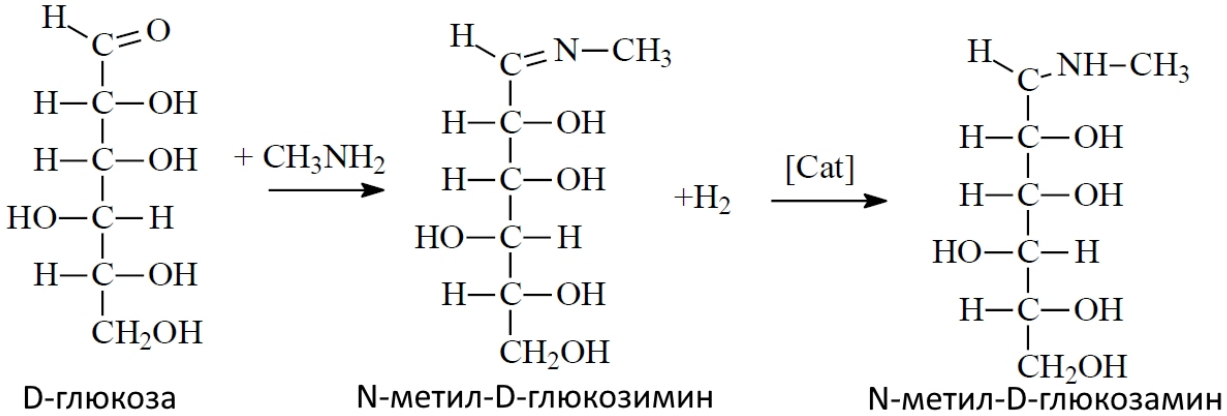



*Рис. 1. Схема получения N-метил-D-глюкозамина*

Как мы можем видеть, существует ограниченное количество исследований по производству аминов. Эти исследования практически не дают информации о выходе аминов. Более того, на стадии гидрирования Ru является наиболее часто используемым катализатором. Поскольку Ru достаточно дорогой, поиск более дешевого металла для катализатора гидрирования является одной из ключевых задач восстановительного аминирования молекул на основе биологических веществ. В данной работе предлагается

использовать новый полимерный катализатор на основе никеля для получения N-метил-D-глюкозамина в одну стадию.

Одновременная каталитическая гидроконденсация D-глюкозы с метиламином может рассматриваться как перспективный путь получения метилглюкамина. Амины, такие как метиламин, реагируют с такими материалами, как восстанавливающие сахара, в гидроксильных растворителях, таких как метанол, с получением N-алкилполигидроксиаминов. Следовательно, глюкоза взаимодействует с метиламином, и полученный аддукт гидрируется до N-метилглюкамина. Установлено, что начальная активность катализаторов Ni, пропитанного сверхсшитым полистиролом, составляет 1,3 кг (Glu)/(кг(Cat)*ч) при 99,3-99,6% конверсии D-глюкозы. Селективность процесса по N-метил-d-глюкозамину составляла 97,6 - 97,8%[6]. Некоторые потери активности катализаторов можно объяснить выщелачиванием металлов. Однако, может наблюдаться некоторое увеличение дисперсности Ni, что может быть объяснено измельчением частиц катализатора и трансформацией частиц во время реакции.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 19-38-90050.

**Литература:**

[1] FroidevauxV., NegrellC., Caillol S., Pascault J.-P., Boutevin B. // Chemical Reviews. 2016. Vol. 116. P. 14181-14224.
[2] Hutchins R.O., Hutchins M.K., eds. B.M. Trostand I. Fleming, PergamonPress, Oxford. 1991. Vol. 8. P. 327-362.
[3] Gomez S., Peters J.A., Maschmeyer T. // Advanced. Synthesis & Catalysis. 2002. Vol. 344. P. 1037-1057.
[4] Shumate P.R., Burdsall D., Scheibel J.J., Connor D. // Pub. Pat. WO 92/08687. 1992.
[5] Scheibel J.J., Connor D., Shumate P.R., Laurent J. // Pat. WO 92/06984. 1992.
[6] Mikhailov S., Doluda V., Sulman E., Lakina N., Matveeva V., Sulman M. // Chemical Engineering Transactions. 2019. Vol. 76. P. 865-870.

# ЗД-II-36
# Нанокомпозит γ-$Fe_2O_3$/$Fe_3O_4$, полученный в условиях нестационарного электролиза, для электрохимического детектирования пероксида водорода

Молодцова Т.А., Смирнова Н.В.
*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, Новочеркасск, Россия*
*molodtsovatat@yandex.ru*

В настоящее время оксиды железа широко исследуются и применяются в различных областях. Магнетит ($Fe_3O_4$) представляет собой многообещающий материал благодаря превосходной биосовместимости, нетоксичности, стабильности и электрохимической активности [1]. Другой оксид железа, маггемит (γ-$Fe_2O_3$), в свою очередь, обладает относительно высокой намагниченностью и биосовместимостью.

В течение последних лет активно ведется разработка эффективных методов получения оксидов железа. Синтез наноструктурированных магнитных оксидов железа является сложным процессом из-за присущего им коллоидного поведения. Электрохимические методы были использованы для синтеза наноразмерных материалов, в том числе и различных оксидов железа. Использование импульсного тока во многих работах представлено как простой, быстрый и экономичный метод получения наночастиц различных типов [2].

В данной работе нанокомпозит, состоящий из маггемита и магнетита (γ-$Fe_2O_3$/$Fe_3O_4$), получен в условиях нестационарного электролиза под действием переменного импульсного тока.

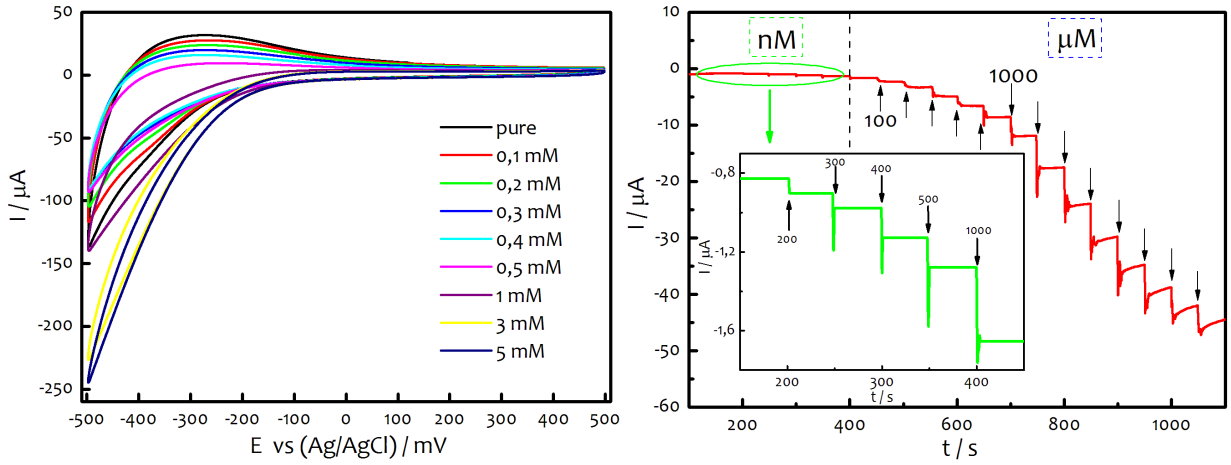
Две железные пластины, которые являются электродами и имеют толщину 0,5 мм и площадь 1 $см^2$, опускают в электролизёр в раствор электролита (2M NaOH). Перед синтезом, электроды подвергаются механической обработке и полируются наждачной бумагой. Источник переменного импульсного тока используется для подачи переменного импульсного тока и регистрации выходных данных (потенциала, силы тока). Синтез происходил при постоянном перемешивании (200 об/мин) и охлаждении. Переменный импульсный ток плотностью 3 $А/см^2$ подавался на электроды во время синтеза. Время синтеза составляло 30 минут. После окончания полученную суспензию фильтровали, промывали дистиллированной водой до нейтрального значения pH и сушили при температуре 90°C до потоянной массы.

Синтезированный композиционный материал (γ-$Fe_2O_3$/$Fe_3O_4$) представляет собой мелкодисперсный порошок черного цвета с сильными магнитными свойствами. Данные рентгенофазового анализа полученного образца продемонстрировали наличие как γ-$Fe_2O_3$, так и $Fe_3O_4$ кубической сингонии, что хорошо согласуется с представленными данными (ICSD № 159971).

Электрокаталитическая активность полученного нанокомпозита γ-$Fe_2O_3$/$Fe_3O_4$ была исследована методом ЦВА. На рисунке (а) видно, что ток восстановления резко увеличивается, а пики окислительно-восстановительной пары $Fe^{2+/3+}$ исчезают, когда $H_2O_2$ добавляется к фоновому электролиту. Это указывает на очевидное электрокаталитическое

поведение нанокомпозита γ-$Fe_2O_3$/$Fe_3O_4$ при восстановлении $H_2O_2$ в широком диапазоне концентраций [3].

Стоит отметить, что сенсор на основе γ-$Fe_2O_3$/$Fe_3O_4$ крайне чувствителен к изменению концентрации $H_2O_2$. На рисунке (б) представлен амперометрический отклик сенсора γ-$Fe_2O_3$/$Fe_3O_4$ при последовательном добавлении $H_2O_2$ в фоновый электролит (0,1 М $KH_2PO_4$ (pH = 7,3)) при перемешивании (1000 об/мин). Рабочий потенциал составлял -300 мВ. При добавлении небольшого количества $H_2O_2$ амперометрический сигнал резко возрастал и стабилизировлся в течение 2 секунд. Такое короткое время отклика можно объяснить тем, что $H_2O_2$ быстро адсорбируется на поверхности нанокомпозита γ-$Fe_2O_3$/$Fe_3O_4$ и активируется процесс его электровосстановления [4].




а) б)

*Рисунок – а) ЦВА кривые полученного нанокомпозита γ-$Fe_2O_3$/$Fe_3O_4$, снятые в 0,1 М $KH_2PO_4$ (pH = 7,3) в присутствии различных концентраций $H_2O_2$ при скорости сканирования 100 мВ/с; б) амперометрический отклик сенсора на основе γ-$Fe_2O_3$/$Fe_3O_4$ при последовательном добавлении $H_2O_2$ в фоновый электролит (0,1 М $KH_2PO_4$ (pH = 7,3)) при перемешивании (1000 об/мин).*

Таким образом, нанокомпозит γ-$Fe_2O_3$/$Fe_3O_4$, полученный в условиях нестационарного электролиза под действием переменного импульсного тока, может рассматриваться как перспективный материал для электрохимических сенсоров на пероксид водорода.

**Благодарности:** Работа проводилась при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-79-10063).

**Литература:**

[1] Tipsawat P., Wongpratat U., Phumying, S., Chanlek N., Chokprasombat K., Maensiri S. // Applied Surface Science. 2018. №446. С.287–292.
[2] Karami H., Chidar E. // International Journal of Electrochemical Science. 2012. №7. С.2077–2090.
[3] Zhao Y., Huo D., Bao J., Yang M., Chen M., Hou J., Fa H., Hou C. // Sensors and Actuators B: Chemical. 2017. №244. С.1037–1044.
[4] Sun X., Guo S., Liu Y., Sun S. // Nano Letters. 2012. №4. С.859–863.

# ЗД-II-37
# Применение Ru-содержащих цеолитных катализаторов в реакции гидрирования левулиновой кислоты

Абусуек Д.А.[1,2], Абу Суек А.Р.[3], Никошвили Л.Ж.[1], Матвеева В.Г.[1,2]
*1 – Тверской государственный технический университет, Тверь, Россия*
*2 – Тверской государственный университет, Тверь, Россия*
*3 – Ливийский нефтяной институт (Libyan Petroleum Institute), Триполи, Ливия*
*nlinda@science.tver.ru*

В последние годы актуальным является поиск новых экологичных путей получения топлива и энергии [1, 2]. Внимание исследователей привлекает доступное лигноцеллюлозное сырье. Левулиновая кислота (ЛК) синтезируется в процессе кислотного гидролиза лигноцеллюлозы и имеет огромное промышленное значение, благодаря простоте ее преобразованию во множество химических продуктов [3, 4]. Среди реакций, которые могут проходить с участием ЛК, особый интерес представляет процесс получения гамма-валеролактона (ГВЛ) [5]. ГВЛ представляет собой практически нетоксичное химическое вещество, получаемое путем каталитического гидрирования ЛК, и используется в качестве топливной добавки, сырья для синтеза биоразлагаемых полимеров, а также является перспективным «зеленым» растворителем [6].

Множество моно- и биметаллических гетерогенных катализаторов проявляют активность в реакции гидрирования ЛК: среди них катализаторы на основе неблагородных (Ni, Cu, Zr) и благородных (Pt, Ir, Pd, Au) металлов, однако набольшее распространение получил Ru. Цеолиты, как индивидуальные катализаторы, а также как носители для создания гетерогенных катализаторов, получили широкое распространение из-за их доступности, развитой пористости, термической стабильности и наличия льюисовских и бренстедовских кислотных центров [7, 8].

В рамках данного исследования были синтезированы каталитические системы на основе ряда цеолитов: HZSM-5 с кремнеземным модулем (к.м.) 40 и 23, H-β (к.м. 25), H-Y (к.м. 30), H-Mordenite (к.м. 20). Коммерческие цеолиты были переведены в H-форму путем обработки раствором $NH_4Cl$ с последующей промывкой до нейтрального значения pH, сушкой и прокаливанием при температуре 500°C. Рутений содержащие катализаторы были синтезированы методом пропитки обработанных цеолитов раствором прекурсора ($Ru(OH)Cl_3$), исходя из расчетной концентрации рутения 3%(масс.). Полученные каталитические системы тестировались в реакции гидрирования ЛК в периодическом режиме в водной среде при 1000 об./мин, температуре 100°C, парциальном давлении водорода 1 МПа. Соотношение ЛК/катализатор варьировалось в диапазоне 45-63 г/г, время реакции составило 120 мин. Образцы реакционной смеси анализировали методом газожидкостной хроматографии с помощью газового хроматографа «Кристаллюкс-4000М», оснащенного пламенно-ионизационным детектором.

Синтезированные Ru-содержащие катализаторы на основе цеолитов были охарактеризованы методами ИК-спектроскопии диффузного отражения (с использованием в

качестве молекул-зондов $CD_3CN$ и $CCl_3D$), рентгенофотоэлектронной спектроскопии, низкотемпературной адсорбции азота и просвечивающей электронной микроскопии.

Анализ результатов тестирования 3%Ru/HZSM-5 (к.м. 40) показал отсутствие необходимости предварительной обработки каталитических систем водородом. Таким образом, все синтезированные катализаторы использовались в реакции гидрирования ЛК в исходной (невосстановленной) форме. По данным ренгенофотоэлектронной спектроскопии показано, что в качестве активной фазы выступает, главным образом, $RuO_2$.

В процессе каталитического тестирования наблюдалось влияние типа цеолита на выход продукта (ГВЛ), что может быть объяснено как влиянием структуры пор, так и различием в значениях силикатного модуля выбранных цеолитов. Наиболее высокую каталитическую активность проявил 3%Ru/HZSM-5 (к.м. 40), содержащий по данным ИК-спектроскопии диффузного отражения сильные льюисовские кислотные центры, что позволило достичь 98% конверсии ЛК за время реакции 60 мин. Для данного катализатора было исследовано влияние температуры гидрирования (в диапазоне от 40$^o$C до 100$^o$C), парциального давления водорода (в диапазоне от 0.5 МПа до 2 МПа), соотношения ЛК/катализатор и повторного использования. По результатам варьирования условий реакции рассчитана кажущаяся энергия активации, которая составила 54 кДж/моль. Важно отметить, что активность выбранного катализатора 3%Ru/HZSM-5 (к.м. 40) в 1.5-2 раза превышает активность коммерческого катализатора 5%Ru/C, для которого конверсия ЛК составила 48%.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-58-80008. Авторы выражают благодарность с.н.с. к.х.н. Ткаченко О.П. (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН) за помощь в проведении ИК-спектроскопии диффузного отражения.

**Литература:**

[1] Mamun O. [et al.] // ACS Catal. 2017. V. 7. P. 215-228.
[2] Kamdar J.M., Grotjahn D.B. // Molecules. 2019. V. 3. P. 494-518.
[3] Victor A. [et al.] // RSC Adv. 2014. V. 4. P. 44706-44711.
[4] Stephen J.D., Mabee W.E., Saddler J.N. // Energy policy. 2013. V. 59. P. 329-340.
[5] Garcia-Sancho C. [et al.] // Appl. Catal. B. 2017. V. 206. P. 617-625.
[6] Munoz-Olasagasti M. [et al.] // Top. Catal. 2019. V.62. P. 579-588.
[7] Qin Z. [et al.] // J/ Catal. 2013. V. 298. P. 102-111.
[8] Galadima A. [et al.] // J. Ind. Eng. Chem. 2015. P. 311-314.

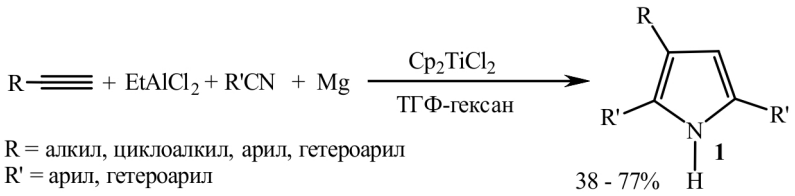
# ЗД-II-38
# Новые методы синтеза азотсодержащих гетероциклов – пирролов и пиридинов путем гетероциклизации терминальных ацетиленов с нитрилами под действием катализатора $Cp_2TiCl_2$

Шайбакова М.Г., Рихтер Н.А., Хафизова, Л.О., Джемилев У.М.
*Институт нефтехимии и катализа РАН, проспект Октября, 141, Уфа, 450075 Россия*
*shaibakovamg@mail.ru*

Азотсодержащие героциклические соединения, такие как замещенные пирролы и пиридины входят в состав большого количества природных соединений, а также известных фармацевтических препаратов, используемых для лечения широкого спектра заболеваний человека.

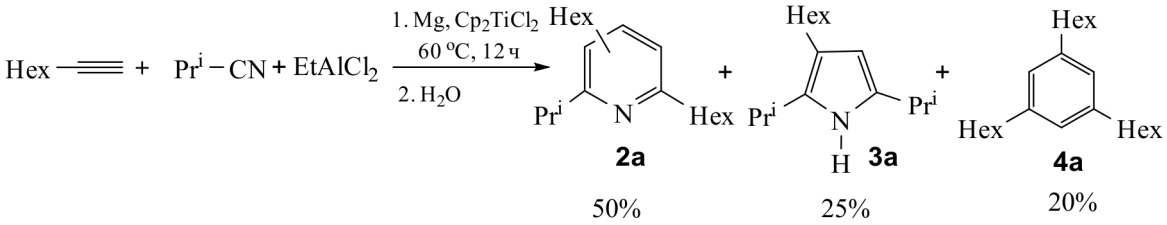
Недавно мы сообщали, что алкил(циклоалкил, арил, гетероарил)замещенные терминальные ацетилены взаимодействуют с $EtAlCl_2$ и ароматическими, а также гетероароматическими нитрилами в присутствии катализатора $Cp_2TiCl_2$ в условиях (ацетилен : [Al] : RCN : Mg : [Ti] = 1 : 4 : 2 : 4 : 0.1, ТГФ-гексан (3:1), 0 °С, 8 ч) с образованием 2,3,5-замещенных-1*H*-пирролов **1** (схема 1) с выходом 38−77% [1,2].

Схема 1




В ходе дальнейших исследований мы обнаружили, что алифатические нитрилы в условиях реакций, разработанных для получения пирролов, остаются инертными. Исследования по оптимизации условий изучаемых реакций показали, что взаимодействие, например, октина-1 и изобутиронитрила с $EtAlCl_2$ в присутствии магния Mg и 10 моль% $Cp_2TiCl_2$ при нагревании реакции до 60° С и увеличении продолжительности времени реакции до 12 часов, приводит к образованию смеси продуктов, состоящей из замещенного пиридина **2a**, замещенного пиррола **3a** и бензола **4a** (схема 2).

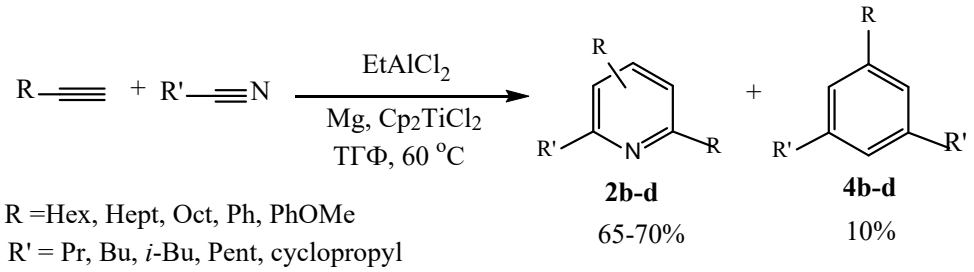
Схема 2




Как показали последующие эксперименты изменение соотношения исходных реагентов в этой реакции влияет на хемоселективность. Так, при увеличении количества ацетилена по отношению к алкилнитрилу 2:1 реакция проходит с образованием преимущественно региоизомерных пиридинов **2a**. В качестве минорного продукта мы наблюдали образование продукта циклизации исходного ацетилена **4a**. Реакция имеет общий характер и наряду с изобутиронитрилом в разработанных условиях другие алкилзамещенные нитрилы, такие как

пропионитрил, бутиронитрил, валеронитрил, изобутиронитрил, циклопропилцианид реагируют с ацетиленами и $EtAlCl_2$ под действием катализатора $Cp_2TiCl_2$ с образованием региоизомерных пиридинов **4b-d** (схема 3).

Схема 3




R =Hex, Hept, Oct, Ph, PhOMe
R' = Pr, Bu, *i*-Bu, Pent, cyclopropyl

Таким образом, установлено, что хемоселективность реакции зависит от природы исходных исходных нитрилов, а также температуры и соотношения исходных реагентов. Показано, что взаимодействие арилзамещенных нитрилов с терминальными ацетиленами и $EtAlCl_2$ в присутствии $Cp_2TiCl_2$ в условиях (ТГФ, 0 °C, 8 ч, [ацетилен] : [ArylCN] = 1:2) приводит к образованию соответствующих пирролов с выходами 38-77%. Алкилзамещенные нитрилы в отличие от арилзамещенных вступают в реакцию с ацетиленами и $EtAlCl_2$ при нагревании до 60 °C и соотношении [ацетилен] : [AlkylCN] = 2:1 с образованием региоизомерных пиридинов с выходами до 50-65%.

Разработанные новые универсальные способы синтеза замещенных пирролов и пиридинов перспективны для применения как в лабораторной практике, так и в промышленности.

**Литература:**

[1]. Khafizova L.O., Shaibakova M.G., Rikhter N.A., Tyumkina T.V., Dzhemilev U.M. // Tetrahedron. 2019. V.75(7). P. 906-911.
[2]. Хафизова Л.О., Шайбакова М.Г., Рихтер Н.А., Джемилев У.М. // Журнал Органической химии. 2020. Т. 56(2). С. 210-217.

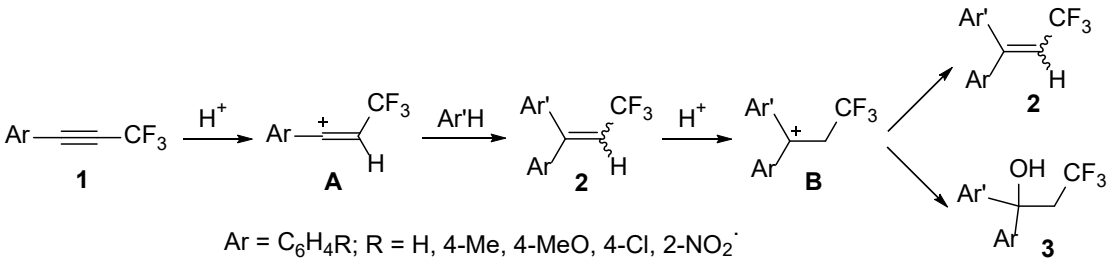
# ЗД-II-39
# Новые методы «зеленой химии»: H-USY цеолиты как гетерогенные катализаторы в реакциях трифторметилзамещенных алкинов с бензолом

Рябухин Д.С.[1], Дзюбенко В.В.[1], Васильев А.В.[2]
*1 – ВНИИПД — филиал ФНЦ пищевых систем им. В.М. Горбатова РАН, Санкт-Петербург, Россия*
*2 – СПбГЛТУ им. С.М. Кирова, Санкт-Петербург, Россия*
*rdms@bk.ru*

Фторсодержащие органические соединения очень важны как для теоретической, так и для прикладной химии, физики, биологии, медицины и других областей науки и техники [1-4]. Разработка новых селективных методов синтеза и модификации фторированных соединений – актуальная проблема органической химии.

Ранее нами показана возможность генерирования промежуточных винильных катионов из алкинов **1** под действием сильных кислот Бренстеда ($H_2SO_4$, $FSO_3H$, $CF_3SO_3H$) [5,6] (Схема 1). Так в результате региоселективного протонирования тройной связи C≡C в ацетиленах **1** происходит генерирование промежуточных катионов **A**, которые в присутствии аренов дают соответствующие продукты алкенилирования **2**. Алкены **2** в сильнокислых условиях в свою очередь способны подвергаться дополнительному протонированию двойной связи в $H_2SO_4$ или $CF_3SO_3H$ с образованием карбокатионов **B**, ранее охарактеризованных методами ЯМР [6]. В зависимости от методов разложения реакционной смеси, катионы **B** могут подвергаться депротонированию с получением смеси *E-/Z*-алкенов **2**, или же происходит реакция гидратации с образованием спиртов **3**.

*Схема 1.*




Ar = $C_6H_4R$; R = H, 4-Me, 4-MeO, 4-Cl, 2-$NO_2$

Основная цель данной работы – изучение реакций фенилацетилена **1**, содержащего трифторметильную электроноакцепторную группу, с бензолом под действием кислотных цеолитов HUSY, а так же оценка регио- и стереоселективности данного процесса.

По аналогии с реакциями, проводимыми с помощью суперкислот Бренстеда [6], мы ожидали, что цеолит HUSY будет способен активировать алкины, которые несут электроноакцепторные заместители, в реакции с бензолом. Действительно, фенилацетилена **1** реагировал с бензолом под действием цеолита HUSY с образованием дифенилэтилена **2** и кетона **4** (Схема 2, табл. 1). Экспериментальная процедура проста и включала прокаливание при 550°C цеолита в течение 4 часов для его активации, с последующим перемешиванием алкина **1** (1ммоль) в избытке бензола (2 мл) с цеолитом в стеклянной виале с крышкой. При комнатной температуре реакция не происходила. Увеличение температуры до 60°C позволила получить итоговый продукт **2** в смеси с кетоном **4** (Табл. 1, оп. 2). Образование

последнего возможно в результате реакции Кучерова, взаимодействия алкина с молекулой воды в кислых условиях. Абсолютизация бензола не решила проблему образование побочного продукта **4** (Табл. 1, оп 3). При отсутствии бензола в реакционной среде происходит образование исключительно продукта гидратации **4** (Табл. 1, оп. 4). Увеличение температуры реакции до 80°C приводит к уменьшению выхода продуктов (Табл. 1, оп. 6)

*Схема 2.*

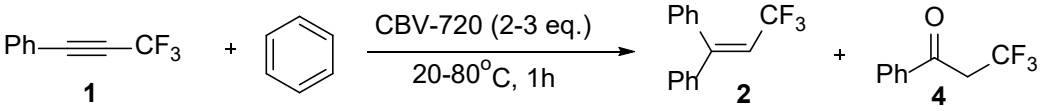



Таблица 1. Реакции ацетилена **1** с бензолом под действием цеолита HUSY CBV-720.

| № | Условия | | | Выход продуктов, % | | Суммарный выход, % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | T, °C | Экв. HUSY | Доп.условия | **2** | **4** | |
| 1 | 20 | 2 | – | 0 | 0 | 0[a] |
| 2 | 60 | 2 | бензол техн. | 29 | 5 | 34 |
| 3 | 60 | 2 | бензол безводн. | 71 | 21 | 92 |
| 4 | 60 | 2 | вместо бензола использовали дихлорметан | 0 | 75 | 75 |
| 5 | 60 | 2 | 1 мл бензол и 1мл $C_6H_{12}$ | 11 | 9 | 20 |
| 6 | 80 | 3 | бензол безводн. | 25 | 13 | 38 |

Примечания. [a]Регенерировано 83% исходного соединения **1**.

В данной работе мы предложили простой и эффективный метод синтеза трифторметилированного дифенилэтилена **2** и кетона **4** путем взаимодействия соответствующего ацетилена с бензолом в присутствии кислотных цеолитов. Благодаря своей простоте и понятности этот подход может служить полезной альтернативой существующим методам.

**Литература:**

[1] Фурин Г.Г., Файнзильберг А.А. Современные методы фторирования органических соединений. Москва: Наука, 2000.
[2] Hiyama T. Organofluorine Compounds. Chemistry and Applications, Berlin: Springer, 2000.
[3] Chambers R.D. Fluorine in Organic Chemistry, Oxford: Blackwell, 2004.
[4] Kirsch P. Modern Fluoroorganic Chemistry: Synthesis, Reactivity, Applications, Weinheim: Wiley-VCH, 2004.
[5] Альхафаджи Х.М., Рябухин Д.С., Музалевский В.М., Осетрова Л.В., Васильев А.В., Ненайденко В.Г. // Журнал Органической Химии. 2013. Т. 49. С. 341-354.
[6] Alkhafaji H.M.H., Ryabukhin D.S., Muzalevskiy V.M., Vasilyev A.V., Fukin G.K., Shastin A.V., Nenajdenko V.G. // European Journal of Organic Chemistry. 2013. P. 1132-1143.

# ЗД-II-40
# Исследование фотокаталитических свойств Mn-модифицированного диоксида титана

Сафарян С.А.[1], Беликов М.Л.[2]
*1 – Мурманский государственный технический университет, Апатитский филиал, Апатиты, Россия*
*2 – Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева ФИЦ «КНЦ РАН», Апатиты, Россия*
*S63-50-26@yandex.ru*

Диоксид титана, как фотокатализатор (ФК), получил широкое распространение с момента исследования фотокаталитического расщепления воды на $TiO_2$ Фуджишимой и Хондой в 1972 г.

Диоксид титана, несмотря на свои преимущества, активен лишь в ультрафиолетовой (УФ) области спектра ввиду ширины запрещённой зоны (ШЗЗ), составляющей 3,2 эВ (для анатаза) [1]. Чтобы расширить диапазон спектральной восприимчивости $TiO_2$ до видимой области, проводят модифицирование различными катионами иновалентных металлов, в частности, катионами Mn, ШЗЗ оксида которого равна 1,25 эВ [1].

Цель работы – исследование фотокаталитической активности (ФКА) $TiO_2$, модифицированного Mn в диапазоне концентраций (1-30 мас.%) и температур термообработки (400-800 °С).

Композиты на основе $TiO_2$, модифицированного Mn (1-30 мас.%), получали методом совместного щелочного гидролиза хлоридов титана и марганца аналогично методикам [2,3]. Термообработку образцов проводили в диапазоне 400-800 °С. Удельную поверхность и фазовый состав композитов исследовали методами БЭТ (FlowSorb II 2300; TriStar 3020 V1. 03) и РФА (ДРОН-2) [4]. ФКА образцов оценивали по обесцвечиванию органических красителей – ферроина и метиленового синего, остаточную концентрацию которых измеряли на спектрофотометре СФ-56. *E* рассчитывали по формуле:

$$E = \frac{Сн - Ск}{Сн} \cdot 100\ \%, \qquad (1)$$

где *E* – ФКА образца (%); $C_н$ – исходная концентрация красителя в растворе (мг/л); $C_к$ – конечная концентрация красителя в растворе (мг/л).

Установлена сложная зависимость ФКА от степени модифицирования, температуры термообработки и фазового состава образцов. Обособление фаз $Mn_2O_3$ или $MnTiO_3$ при температурах 600-800°С приводит к уменьшению удельной поверхности, а также ФКА.

При разложении ферроина (рис. 1а) высокую ФКА (E = 15-27%) проявляют образцы, не содержащие фаз оксидов Mn. ФКА образцов, содержащих фазы $Mn_2O_3$ или $MnTiO_3$, составляет < 5%.

По отношению к метиленовому синему (рис. 1б) все Mn-модифицированные образцы проявили большую избирательность. Однако закономерности, выявленные при разложении ферроина, сохранились. Исключение составляет изотерма ФКА при 500°С. При увеличении содержания Mn от 1 до 30 мас.% активность композитов резко возрастает от 3,2 до 49,6%.

Необычное поведение образцов, возможно, связано с тем, что наряду с изменением удельной поверхности на фотокаталитические свойства ФК по отношению к метиленовому синему также оказывает влияние изменение структуры композитов, где состояние анатаз-рутил сменяется рутилом и рентгеноаморфным состоянием.

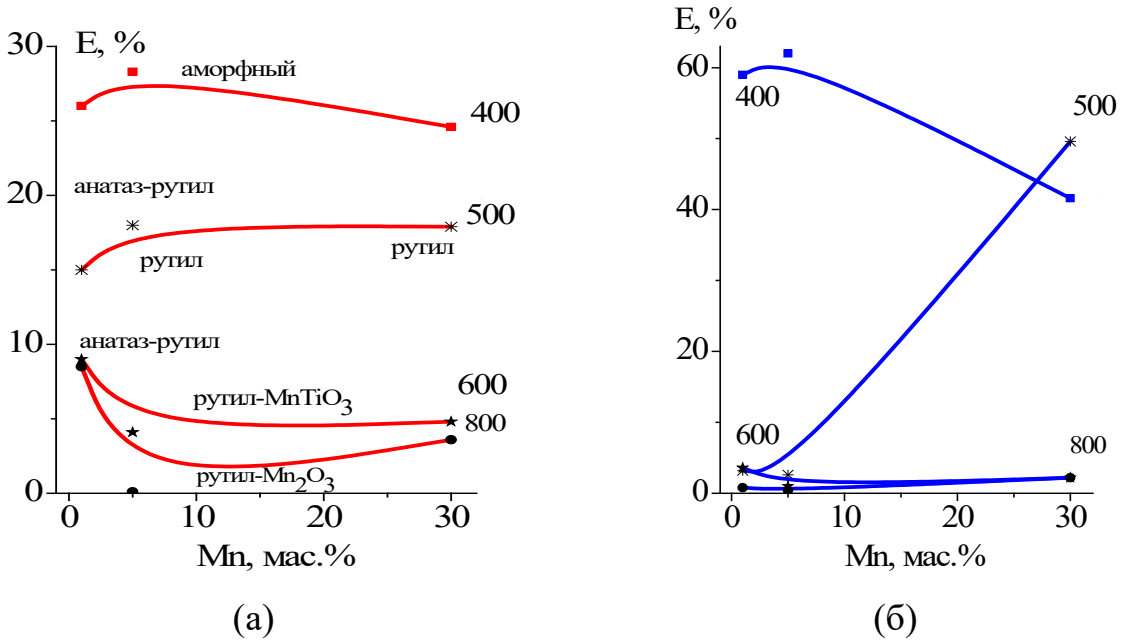



*Рис. 1. Зависимость ФКА (E, %) Mn-модифицированных образцов диоксида титана от содержания Mn, мас.% при различных температурах (числа на кривых, °C) по ферроину (а) и метиленовому синему (б).*

В данной работе были исследованы фотокаталитические свойства синтезированного $TiO_2$, модифицированного Mn. Показано, что исследованные ФК проявляют более высокую селективность к метиленовому синему, чем к ферроину.

**Литература:**

[1] Самсонов Г.В., Буланкова Т.Г., Бурыкина А.Л. Физико-химические свойства окислов. Справочник. М.: Металлургия, 1969. 456 с.

[2] Пат. № 2435733 РФ, МПК C01G 23/053, B82B 1/00, B01J 21/06 (2006.01). Способ получения фотокаталитического нанокомпозита, содержащего диоксид титана. Седнева Т.А., Локшин Э.П., Беликов М.Л., Калинников В.Т. Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья КНЦ РАН. - № 2010130409/05; заявл.20.07.10; опубл. 10.12.2011. Бюл. № 34.

[3] Седнева Т.А., Локшин Э.П., Беликов М.Л., Беляевский А.Т. Синтез и исследования фотокаталитических оксидных композитов титана(IV) и кобальта(II) // ХТ. 2015, № 7. С. 398-407.

[4] Сафарян С.А., Беликов М.Л. Перспективные фотокатализаторы на основе диоксида титана, модифицированного кобальтом и марганцем // II Международная научно-практическая конференция «АРКТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ: от экстенсивного освоения к комплексному развитию» (Архангельск, 11-14 ноября 2020 года. С. 575-578.

# ЗД-II-41
# Исследование процесса синтеза бутадиена из этанола на опытно-промышленной установке

Сиднев В.Б., Кужин А.В., Сакулин В.В., Бычков Т.Ю., Рубец А.И., Беспалов В.П., Рогозина Н.П., Шуткин А.С.

*Открытое акционерное общество Научно-исследовательский институт «Ярсинтез» (ОАО НИИ «Ярсинтез»), Ярославль, Россия*

*sidnev@yarsintez*

Синтез бутадиена из этанола классический пример производства крупнотоннажных химических продуктов из возобновляемых ресурсов. Разработка процесса синтеза бутадиена из этанола в ОАО НИИ «Ярсинтез» осуществляется с 2012 года. Ранее [1], кратко сообщалось о проведении исследований процесса на опытно-промышленной установке с кипящим слоем мелкодисперсного катализатора. Предлагаемая вниманию работа содержит подробные сведения об установке и режимах испытаний. Предварительно была исследована термическая стабильность катализатора для установления предельной температуры и времени регенерации при сохранении стабильных показателей активности. Для исследований использовался катализатор, разработанный в ОАО НИИ «Ярсинтез»[2]. Катализатор необратимо теряет активность после обработки при температуре выше 700 ºС. На диаграмме DTA в этой области имеется ярко выраженный экзоэффект (рис. 1), который может быть связан с фазовыми переходами и/или топохимическими реакциями компонентов катализатора. Термическая обработка катализатора при температуре 630 ±10ºС в течении 24 часов не приводила к изменению активности. Для проведения испытаний была изготовлена опытная партия катализатора в количестве более 1000 кг, т.е. дополнительно была отработана и технология производства катализатора.

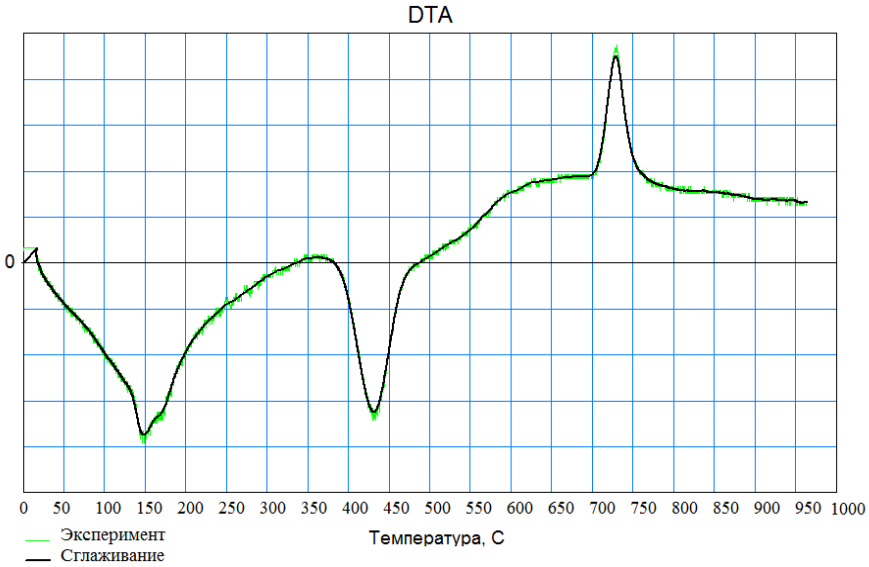



*Рис. 1. Диаграмма DTA катализатора синтеза бутадиена*

Опытно-промышленная установка содержит реакционный блок, включающий реактор и регенератор, узлы: испарения и перегрева спиртсодержащей шихты; перегрева воздуха и/или азота для осуществления регенерации катализатора; охлаждения, конденсации и сепарации

реакционной массы; отбора проб на анализ [1]. Реакционная часть реактора диаметром 150 мм содержит распределитель сырья и секционирующие решетки для равномерного распределения катализатора по высоте реактора. Регенератор диаметром 400 мм также содержит секционирующие решетки и распределитель воздуха. Общее время непрерывной работы установки 12 суток, в том числе с подачей этанола 10 суток, количество катализатора, находящегося в системе 250–270 кг; в том числе в реакторе и регенераторе в период подачи этанола по суткам представлено на рис. 2.

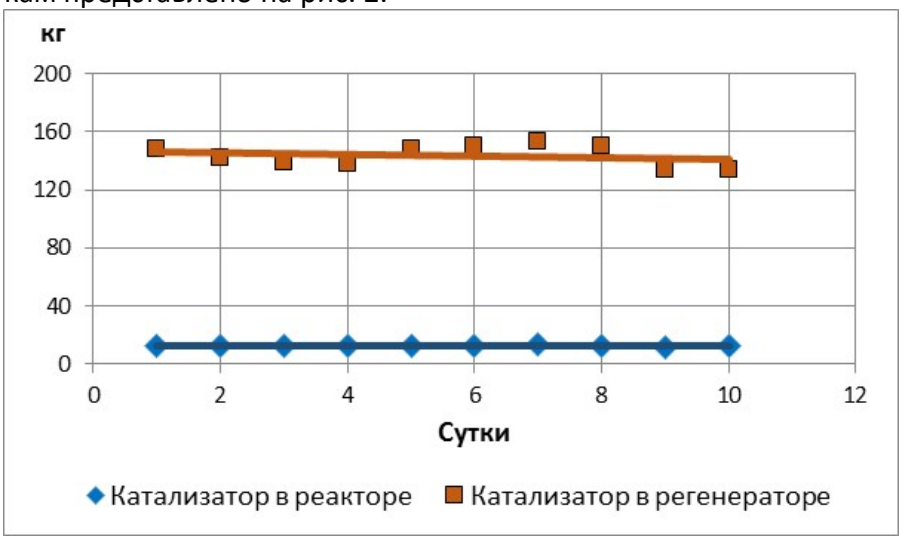



*Рис. 2. Количество катализатора в реакторе и регенераторе*

В таблице представлены результаты, полученные при опытно-промышленных испытаниях. Было идентифицировано более 80 компонентов в реакционной массе с точностью 0,0001 % масс – полученные данные использовались для разработки технологии выделения бутадиена-ректификата полимеризационной чистоты.

Таблица

| Показатели процесса | Подача этанола, литров/час | | |
|---|---|---|---|
| | 9 ± 0,8 | 13 ± 0,8 | 6 ± 0,5 |
| Выход бутадиена на пропущенный этанол, % масс | 46,0 | 45,7 | 44,9 |
| Выход бутадиена на разложенный этанол, % масс | 51,5* | 52,9* | 51,8* |
| Конверсия этанола, % | 89,4 | 86,4 | 86,6 |

* теоретический уровень 58,7 % масс.

В исследованном диапазоне нагрузок по этанолу показатели процесса изменялись незначительно, возможно, также влияние колебаний температуры синтеза 403 ± 8 °С и количества катализатора в реакторе 12,6 ± 0,5 кг. Таким образом, были отработаны в опытно-промышленных условиях в непрерывном режиме все элементы синтеза бутадиена из этанола

в кипящем слое мелкодисперсного катализатора. Подтверждены показатели процесса и их устойчивость в диапазоне рабочих условий.

**Литература**

[1]. Котельников Г.Р., Сиднев В.Б., Чуркин В.Н., Беспалов В.П. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2019. № 6. С. 17-22.
[2]. Пат. России 2514425 от 16.112012. Опубликован 27.04.2014. Бюл. № 12

# ЗД-II-42
# Синтез ацетона из этанола

Сиднев В.Б., Кужин А.В., Рубец А.И., Беспалов В.П., Рогозина Н.П., Шуткин А.С., Качалов Д.В.
*Открытое акционерное общество Научно-исследовательский институт «Ярсинтез» (ОАО НИИ «Ярсинтез»), Ярославль, Россия*
*sidnev@yarsintez*

В настоящее время имеет место устойчивый тренд на использование возобновляемых ресурсов для производства крупнотоннажных химических продуктов. К таким процессам относится синтез ацетона из этанола. Такой способ, протекающий по суммарной схеме: $2C_2H_5OH + H_2O \rightarrow CH_3COCH_3 + CO_2 + 4H_2$, известен давно [1]. Синтез осуществляли на железо оксидном катализаторе, промотированном известью. Катализатор требовал периодической регенерации, которую осуществляли воздухом, срок службы катализатора составлял 6 месяцев, выход ацетона составлял 86 % на этанол – вероятно от теоретически возможного, который составляет 63,03 % масс. Внимание исследователей к этому синтезу, как в теоретическом, так и в прикладном, практическом плане усилилось сравнительно недавно, при этом достигнут значительный прогресс в эффективности при использовании новых катализаторов.

В ОАО НИИ «Ярсинтез» также осуществляется разработка процесса и катализатора синтеза ацетона из этанола. В данном синтезе вода является реагентом, поэтому предпочтительно воду использовать в кратном избытке для максимального исчерпывания этанола. В качестве катализаторов исследуются следующие варианты: 1) на основе оксида железа, промотированного соединениями II-IV групп; 2) различные сочетания соединений II-IV групп, на носителе и смесевые варианты. В качестве исходных компонентов используются оксиды и/или легко разлагающиеся до оксидов соединения. По технологии синтеза исследуются варианты на неподвижном и в кипящем слое мелкодисперсного катализатора. Достигнутый в настоящее время уровень показателей – конверсия этанола более 99 %, выход ацетона на разложенный этанол более 86 % от теоретического уровня. Состав и технология катализатора, а также элементы технологии процесса находятся в стадии патентования. Исследуется состав реакционной массы – идентифицировано более 30 компонентов с концентрацией до 0,0001 % масс.

Рентабельность процесса может быть повышена при использовании этанола (например, биоэтанола [2]) без тонкой очистки – с концентрацией до 50 %, а также выделением водорода и диоксида углерода, образующихся в промышленно значимых количествах.

Таким образом, разрабатываемый синтез ацетона из этанола имеет все шансы оказаться предпочтительнее традиционных способов на основе нефтяного сырья.

**Литература:**

[1]. Гольдштейн Р. Химическая переработка нефти. – М.: Издательство иностранной литературы. 1961. – С. 316.
[2]. Пат. США 7973199 от 05.07.2011.

# ЗД-II-43
# Катализатор для эффективного удаления оксидов серы из дымовых газов тепловых электростанций

Грейш А.А.[1], Цыбулевский А.М.[2], Соколовский П.В.[1], Кустов Л.М.[1]
*1 – Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия*
*2 – Компания М Кемикал Инкорпорейтед, Лос Анжелес, США*
*levap90@list.ru*

Основой большого числа катализаторов, которые применяют для удаления вредных примесей из газовых сред, являются цеолиты. В частности, их используют в качестве эффективных поглотителей углекислоты из различных газовых потоков. Цеолиты со структурой фожазита также можно использовать для очистки газов от кислотных примесей. Из работ [1, 2] известно, что замещение катионов щелочных металлов в цеолитном каркасе катионами меди или серебра позволяет значительно повысить адсорбционный потенциал фожазитов к кислотным компонентам газа. В последние годы установлено, что фожазиты, в структуру которых входят полиядерные катионы переходных металлов [3, 4], в частности, катионы меди, цинка, кадмия, марганца, никеля и железа, способны демонстрировать повышенную активность в удалении $SO_2$, превосходящую активность аналогичных систем, содержащих только монокатионы Cu и Ag. Образование оксидных кластеров поликатионов переходных металлов происходит в соответствующей ионообменной форме молекулярных сит A, X или Y [5 - 10]. В патенте [10] описан способ получения адсорбента на основе фожазита, содержащего поликатионы цинка, который достаточно эффективно поглощает кислотные примеси из газовых смесей.

Авторами разработан способ получения эффективного катализатора для удаления сернистых соединений из дымовых газов тепловых электростанций за счет восстановления их моноксидом углерода с образованием элементной серы [11]. Отличительной особенностью способа приготовления катализатора является проведение операции ионного обмена низкокремнистого цеолита LSX ($SiO_2$:$Al_2O_3$~2.0 - 2.2) с растворами частично гидролизованных солей переходных металлов при pH 5.2 - 5.8, и включает конверсию натрий-калиевой формы цеолита в соответствующую цеолитную форму, содержащие поликатионы кластеров меди и цинка или меди и марганца.

Метод синтеза исходного низкокремнистого цеолита LSX предложен Г. Кюлем [12], и его производство осуществлено в промышленном масштабе. Способ получения поликатионных форм цеолитов описана в работах [10 - 13]. Помимо удаления сернистых соединений из дымовых газов тепловых электростанций, полученные катализаторы показывают хорошие результаты в реакциях окисления моноксида углерода [14]. Эта активность в окислительных реакциях объясняется способностью поликатионных кластеров переходных металлов отдавать реактантам свои избыточные атомы кислорода. Активность же в восстановительных реакциях, в частности, в восстановлении оксидов серы и способности отрывать атом кислорода от реактантов оксидов серы неизвестна, и впервые обнаружена авторами

изобретения [10]. Его способность полностью удалять из потока газа диоксид серы уже при 240°С открывает новые пути обессеривания дымовых газов тепловых электростанций (рис. 1).

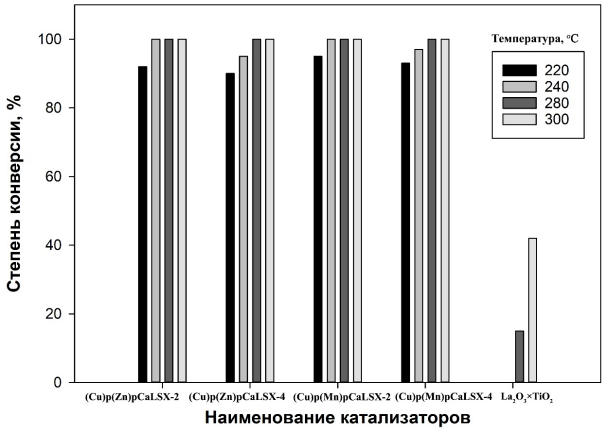



*Рис. 1. Степень конверсии $SO_2$ на различных катализаторах в зависимости от температуры.*

Результаты исследований наглядно демонстрируют преимущества предложенных катализаторов и их способность полностью удалять оксиды серы в диапазоне температур 240 - 280℃, практически недоступном другим известным катализаторам очистки дымовых газов.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 20-53-54005.

**Литература:**

[1]. Aruebo M.; Falconer J.L.; Noble R.D. // J. Membr. Sci. 2006. Vol. 269. P. 171-176
[2]. Gao L., Gu F. N., Zhou Y., Yang J., Wang Y., Zhu J. H. // J. Hazard. Mater. 2009. Vol. 171. P. 378-385.
[4]. J.Padin et al., Method for selective adsorption of dienes U.S. Pat. No. 6. 215. 037. 2001.
[5]. C.L. Munson, R. T. Yang. // U.S. Pat. No. 6. 911. 569. 2005.
[6]. H.B. Lee et al. // Bulletin of Korean Chemical Society. Vol. 19 (No. 24), 1998. P. 1002-1005.
[7]. F. Rittner et al. // Microporous and Macroporous Materials. Vol. 24. № 4-6. 1998. P. 127-131.
[8]. M. Wark et al. // Bulgarian Chemical Communications, Vol. 30 (No. 1-4). 1998. P. 129-142.
[9]. F. Meneau et al. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section B. Vol. 199, 2003. P. 499-503.
[10]. A.M. Tsybulevskiy. // U.S. Pat. No. 6. 096194. 2000.
[11]. А.М.Цыбулевский, Боливар Эдуардо, Л.М.Кустов, А.А.Грейш, П.В.Соколовский, В.Н.Богданов, И.Г.Гилядов. // Патент РФ №2729422. 2019.
[12]. G.H. Kuhl. // Zeolites. 1987. 7. 451.
[13]. B. Goodman et al. // Catalytic Letters. Vol. 56. № 4. 1999. P. 183 - 188.
[14]. O.P. Tkachenko, A.A. Greish, A.V. Kucherov, K.C.Weston, A.M. Tsybulevski, L.M. Kustov. // Applied Catalysis B: Environmental. 2015. Vol. 179. 521.

# ЗД-II-44
# Крекинг полиароматических углеводородов в присутствии бифункциональных катализаторов

Степачёва А.А.[1], Якубенок К.В.[1], Монжаренко М.А.[1], Гавриленко А.В.[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*

Конверсия тяжелых углеводородов, в частности полиароматических соединений, является одной из основных задач в нефтяной, угольной и биотопливной промышленности. Высокое содержание полиароматических веществ в тяжелых фракциях нефти делает ее топливные свойства непригодными для использования в двигателях из-за высокой температуры кипения, высокой вязкости и низкого цетанового числа [1]. Современные тенденции модернизации процессов, а также возрастающая потребность в энергии приводят к интенсификации исследований, посвященных конверсии тяжелых нефтяных фракций. В настоящее время гидроконверсия является одним из подходов, широко используемых для переработки нефтяных фракций, содержащих полиароматические и гетероциклические углеводороды, с получением легких ароматических соединений или углеводородов бензинового ряда [2].

Конверсия полиароматических соединений осуществляется путем гидрирования или гидрокрекинга (Рис. 1) [3].

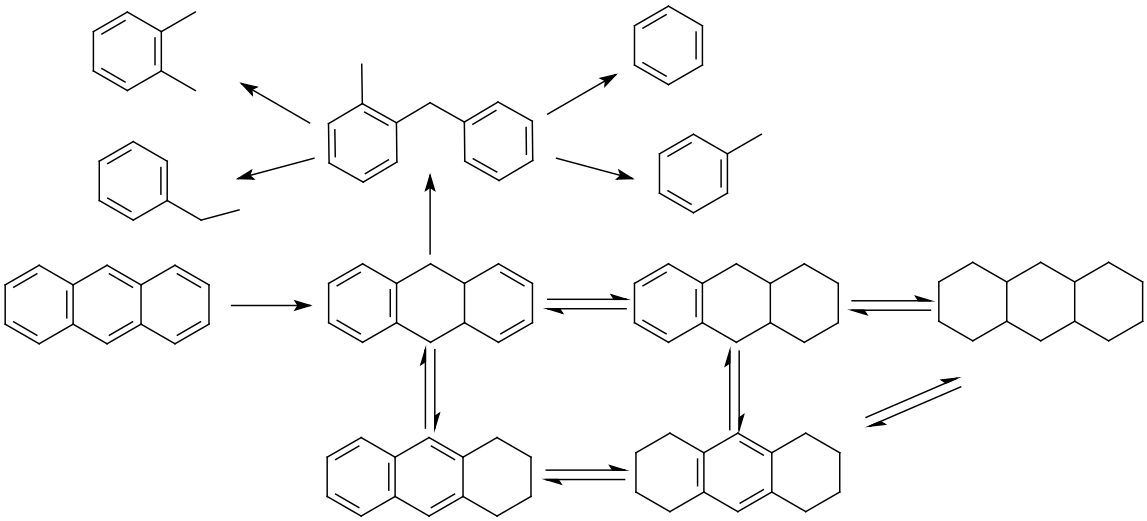


*Рис. 1. Возможные пути конверсии полиароматических соединений на примере антрацена*

В последнее время интерес исследователей сосредоточен на разработке новых каталитических систем. В гидрокрекинге наряду с гидрирующей способностью металлов, образующих активную фазу, важную роль играют текстурные [4] и кислотные [5] свойства. Высокая пористость и бимодальное распределение пор по размерам влияют на активность катализатора, облегчая адсорбцию субстрата, а также обеспечивая высокую дисперсность

активной фазы [6, 7]. Селективность сильно зависит от кислотности носителя, особенно от наличия участков кислоты Бренстеда [4, , 8].

Учитывая существующие недостатки катализаторов гидрокрекинга, в данном исследовании были разработаны новые бифункциональные системы, сочетающие в себе кислотные свойства и гидрирующую способность Ni и Pd. Катализаторы были синтезированы методом гидролитического осаждения прекурсора металла в среде субкритической воды. В качестве носителей использовались следующие материалы: сверхсшитый полистирол нефункционализированный и содержащий третичные аминогруппы; сверхсшитый полистирол, модифицированный оксидом кремния; шунгит; коммерческий цеолит H-ZSM-5. Синтезированные катализаторы были изучены с помощью методов низкотемпературной адсорбции азота, просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, хемосорбции аммиака. Каталитическая активность синтезированных катализаторов была протестирована в процессе конверсии антрацена в среде сверхкритического растворителя. Было проведено изучение влияния растворителя, носителя катализатора и активного металла на состав продуктов и степень конверсии модельного соединения.

Анализ жидкой фазы после конверсии антрацена показал преимущественное образование моноароматических соединений, таких как бензол, толуол, ксилолы (совокупный выход более 70%). Кроме того, наблюдалось образование некоторого количества дигидроантрацена, тетрагидроантрацена и дифенилметана. Было обнарудено, что степень конверсии оказалась выше (до 85 мас. %) в полярном растворителе (в частности, в пропаноле-2), но более высокий выход моноароматических продуктов был получен при использовании н-гексана в качестве растворителя.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект №19-79-10061, и РФФИ, проект № 20-08-00080.

**Литература:**

[1] Rada M.R., Rashidi A., Vafajoo L., Rashtchi M. // J. Ind. Eng. Chem. 2014. Vol. 20. P. 4298 4303.
[2] Oh Y., Noh H., Park H., Han H., Nguyen T.-B., Lee J.K. // Catal. Today. 2020. Vol. 352. P. 329-336.
[3] Pinilla J.L., García A.B., Philippot K., Lara P., García-Suárez E.J., Millan M. // Fuel. 2014. Vol. 116. P. 729–735.
[4] Galadima A., Muraza O. // J. Ind. Eng. Chem. 2018. Vol. 6125. P. 265-280.
[5] Magendie G., Guichard B., Espinat D. // Catal. Today. 2015. Vol. 258. P. 304–318.
[6] Ancheyta J., Rana M.S., Furimsky E. // Catal. Today. 2005. Vol. 109. P. 3–15.
[7] Rana M.S., Ancheyta J., Maity S.K., Rayo P. // Pet. Sci. Technol. 2007. Vol. 25. P. 201–213.
[8] Sun J., Li Y., Mu C., Wei J., Zhao Y., Ma X., Wang S. // Appl. Catal. A: Gen. 2020. Vol. 598. Paper. 117556.

## ЗД-II-45
## Эффективные палладиевые катализаторы хемоселективного гидрирования алкиндиолов

Белых Л.Б., Скрипов Н.И., Стеренчук Т.П., Миленькая Е.А., Корнаухова Т.А., Шмидт Ф.К.
*Иркутский государственный университет, Иркутск, Россия*
*tsterenchuk@gmail.com*

Хемоселективное гидрирование бутин-2-диола-1,4 (BYD) в *цис*(*транс*)-бутен-2-диол-1,4 (BED) или полное гидрирование до алкандиола имеет большое практическое значение для получения витамина B6, противоэпилептических препаратов, пестицидов, например, эндосульфана и дигидрофурана. Однако селективность немодифицированных палладиевых катализаторов в гидрировании алкиндиолов обычно не превышает 65% при 90-95% конверсии субстрата. В качестве эффективных катализаторов хемоселективного гидрирования алкиндиолов предложены системы на основе Pd-P частиц.

В докладе представлены результаты исследования влияния природы Pd-P частиц (наночастицы со структурой, близкой к структуре ядро-оболочка ($Pd_xP$@Pd), Pd-P частицы, представляющие структурно неупорядоченный твердый раствор Pd и P, и кристаллический фосфид палладия $Pd_6P$) на их активность и селективность в хемоселективном гидрировании BYD. Показано, что наибольшей активностью в насыщении тройной связи алкиндиола обладают частицы $Pd_xP$@Pd, которые по частоте оборотов (TOF = 194 мин$^{-1}$) в мягких условиях превосходят системы циглеровского типа (TOF = 33 мин$^{-1}$) и нанесенные палладиевые катализаторы Pd/C. Введение фосфора в состав наночастиц палладия позволяет сохранять близкую к 100-ой % селективность по BED до 90-ной % конверсии алкиндиола. По хемоселективности (97-99%) Pd-P наночастицы превосходят немодифицированные кристаллиты палладия (73-80%). Дополнительными экспериментами установлено, что формирование Pd-P частиц в присутствии стабилизатора (PVP) препятствует агрегированию наночастиц, не оказывая практически влияния на селективность в гидрировании бутин-2-диола-1,4. Обнаружена зависимость соотношения скоростей гидрирования тройной и двойной связи алкиндиола от природы палладиевого катализатора. Для Pd-P частиц и кристаллитов палладия наблюдается противоположная зависимость. В присутствии кристаллитов палладия скорость гидрирования двойной связи превалирует над скоростью гидрирования тройной связи бутин-2-диола-1,4 в 8 раз. Двух- и трехкратное превышение скорости гидрирования тройной связи бутин-2-диола-1,4 над скоростью гидрирования двойной связи, характерное для Pd-P частиц ($Pd_xP$@Pd, $Pd_xP_{(твердый\ раствор)}$) в отличие от кристаллитов палладия, наряду с термодинамическим фактором, является основной причиной высокой селективности Pd-P частиц в гидрировании алкиндиолов. Рассмотрены основные причины наблюдаемых закономерностей.

**Благодарности:** Исследование выполнено в рамках базовой части государственного задания в сфере научной деятельности Минобрнауки России (Соглашение № 075-03-2020-176/3; код проекта в Парусе 8: FZZE-2020-0022). Т.П. Стеренчук благодарит Министерство науки и высшего образования РФ за стипендию (СП-1847.2021.1).

# ЗД-II-46
# Каталитические системы $Pd(DBA)_2$-Cin-$H_2$, стабилизированные полимерами, в асимметрическом гидрировании ацетофенона

Ниндакова Л.О., Страхов В.О.
*Иркутский национальный исследовательский технический университет, Иркутск, Россия*
*v.strakhov@mali.ru*

Известна роль оптически чистого продукта в фармацевтике, пищевой и аграрной промышленностях – там, где возможно влияние хиральности соединения на те или иные процессы. Эффективные катализаторы гидрирования, в частности катализаторы, модифицированные хинными алкалоидами, первоначально предложенные Orito et al. [1] для (α-кетоэфиров), с которыми были получены исключительные результаты в достижении хиральной частоты продукта на Pt/Al2O3, описаны в работах M. Bartók'a и A. Baiker'a [2,3].

В энантиоселективном гидрировании ацетофенона (АФ) были изучены диспергированные в метаноле наночастицы палладия, модифицированные (-)-цинхонидином. Ацетофенон в результате гидрирования приводит к образованию 1-фенилэтанола (1-ФЭ), существующего в двух энантиомерных формах. Однако, в некоторых случаях, в реакции образуется этилбензол.

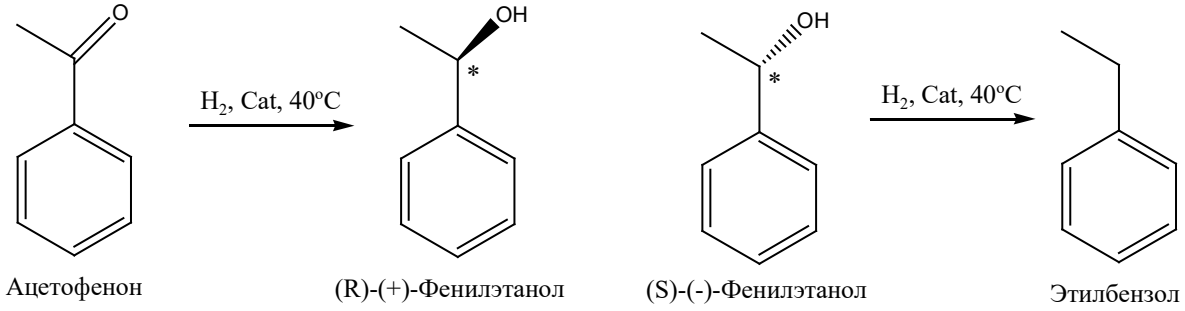



*Рис. Последовательное превращение ацетофенона в 1-фенилэтанол и этилбензол*

Для увеличения стабильности работы катализатора в систему дополнительно вводили поливинилпирролидон (PVP) и перекрёстно сшитый поливинилпирролидон (CL PVP). Стабилизация в полимерной матрице увеличивает время жизни каталитической системы и позволяет повторно использовать катализатор [4]. Установлено, что каждая из изученных систем может быть использована от 3 до 11 раз (Таблица).

В присутствии полимеров происходит «разработка» системы, что выражается в увеличении скорости процесса при повторном использовании (24,7 ммоль/л*ч при использовании обычной системы; в присутствии PVP 101, 5 ммоль/л*ч (третья рециклизация); в присутствии CL PVP 118,7 ммоль/л*ч (третья рециклизация).

Также применение CL PVP увеличивает время разработки катализатора, позволяя при этом дольше использовать каталитическую систему повторно.

## ЗД-II-46

*Таблица. Результаты асимметрического гидрирования АФ на системах $Pd(DBA)_2$-Cin-$H_2$*

| Модификатор / стабилизатор | № использ. | Конверсия АФ, % | Индукционный период, ч | $W_{max}$, ммоль/л* ч | $A_{max}$, моль/г ат Pd*ч | И.Э (S)-(-), % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Cin | 1 | 62,8 | 0,5 | 24,7 | 7,4 | 25,6 |
| Cin | 2 | 77,5 | 1,5 | 14,4 | 4,3 | 31,1 |
| Cin | 3 | 71 | 1 | 9 | 2,7 | 16,8 |
| Cin + PVP | 1 | 65,8 | 1,5 | 5,6 | 1,7 | 27,6 |
| Cin + PVP | 2 | 100 | 1 | 30,6 | 9,2 | 25 |
| Cin + PVP | 3 | 100 | 0,5 | 101,5 | 30,5 | 17 |
| Cin + PVP | 4 | 100 | 0,5 | 38,1 | 11,4 | 25,2 |
| Cin + CL PVP | 1 | 48,1 | 1 | 10,1 | 3 | 28,1 |
| Cin + CL PVP | 2 | 100 | 0 | 28,8 | 8,7 | 20,5 |
| Cin + CL PVP | 3 | 100 | 0,5 | 105,6 | 31,7 | 16,9 |
| Cin + CL PVP | 4 | 100 | 0,5 | 118,7 | 35,6 | 13,1 |
| Cin + CL PVP | 5 | 81,6 | 0,5 | 11,1 | 3,3 | 8,3 |
| Cin + CL PVP | 6 | 87,6 | 0,5 | 29,6 | 8,9 | 18,8 |
| Cin + CL PVP | 7 | 88,9 | 0,5 | 14,7 | 4,4 | 13,7 |
| Cin + CL PVP | 8 | 88,5 | 1 | 12,6 | 3,8 | 13,9 |
| Cin + CL PVP | 9 | 84,4 | 1 | 16,6 | 5 | 20,8 |
| Cin + CL PVP | 10 | 81,1 | 1,5 | 11,3 | 3,4 | 21,5 |
| Cin + CL PVP | 11 | 54,6 | 1,5 | 17 | 5,1 | 20 |

Наибольшие избытки (S)-(-)-энантиомера наблюдаются при первом использовании систем, стабилизированных PVP и CL PVP, и составляют 27,6 % и 28,1 %, соответственно.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Иркутского национального исследовательского технического университета, грант № 04-ФПК-19.

**Литература:**

[1] Orito Y., Imai S., Niwa S. // J. Chem. Soc. Jpn. 1979. N 8. 1118-1120
[2] Szöllösi G., Cserényi S., Balázsik K., Fülöp F., Bartók M. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2009. N. 305. 155-160.
[3] Balázsik K., Bartók M. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2004. N. 219. 383-389.
[4] Barbaro P., Santo V.D., Liguori F. // Dalton Trans. 2010. N. 39. P. 8391-8402.

# ЗД-II-47

# Кислотно-основные свойства катализаторов на основе алюмосиликата по данным спектроскопии ЭПР адсорбированных нитроксильных радикалов и термодесорбции адсорбированного метанола

Тагиева Ш.Ф.[1], Алиева Н.М.[1], Исмаилов Э.Г.[2]

*1 – Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАН Азербайджана, пр. Ходжалы 30, Баку, Az1025 Азербайджан*

*2 – Институт катализа и неорганической химии им. М.Ф.Нагиева НАН Азербайджана, пр. Г. Джавида, 113, Баку, AZ1143 Азербайджан*

*tshaxla@mail.ru*

Углекислый газ является основным источником парникового эффекта, вызывающего глобальное потепление и изменение климата. В последние годы диоксид углерода рассматривается в качестве альтернативы ископаемому топливу как источник углерода и перспективы сокращения выбросов диоксида углерода связывают с разработкой технологий хранения и переработки его, переработкой $CO_2$ в химические продукты, включая метанол, который является ключевым сырьем химической промышленности [1, 2]. В представленном докладе приведены результаты исследований кислотно-основных особенностей Co, Pd -содержащих катализаторов на основе алюмосиликатов SİRAL компании Sasol состава $Al_2O_3$/ $SiO_2$ =1:1; 1:10 и 1:40 методами спектроскопии ЭПР адсорбированных нитроксильных радикалов (НР) и термического анализа в режиме термопрограммированной десорбции метанола. На рис.1 приведена структура использованных НР.

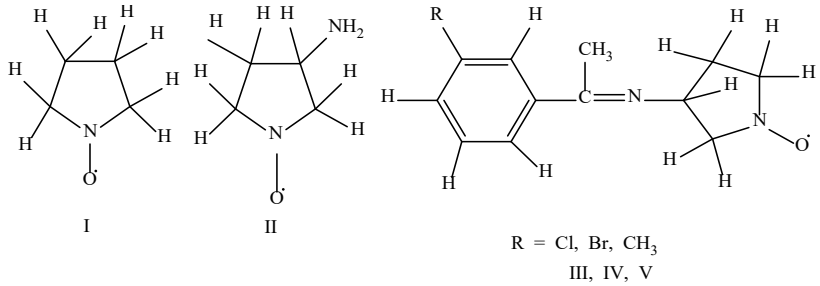



*Рис.1. Строение использованных нитроксильных радикалов*

Перед измерениями образцы катализаторов прокаливали при 500$^0$C в течение 6 часов, далее обрабатывали в токе азота в течение 30 мин., охлаждали до комнатной температуры и насыщали парами метанола. НР адсорбировали из органических растворов. Термический анализ адсорбированных метанолом на поверхность образцов проводили с использованием термоанализатора «STA-449 F3», NETZSCH в токе газообразного азота при скорости подъема температуры 10$^o$/мин. ЭПР измерения были проведены с использованием спектрометра Jeol JES-PE 3XQ. Термограммы термодесорбции метанола адсорбированного при комнатной температуре на поверхность дегидратированных алюмосиликатов, в режиме термопрограммированной десорбции, структурированы и указывают на выделение трех температурных интервалов – от комнатной температуре до 200$^0$C, от 200$^0$ до 500$^0$C и выше 500$^0$C. Обсуждаются результаты каталитических исследований в сочетании с результатами ЭПР и термических исследований с целью установления корреляций между

каталитическими и кислотно-основными свойствами исследованных материалов. Идентифицированы стабильные при комнатной и более высоких температурах поверхностные парамагнитные комплексы НР с центрами поверхности, определена их концентрация и ее зависимость от содержания Pd, Co в образцах и соотношения $SiO_2/Al_2O_3$. Состав и строение этих комплексов определены путем сравнения теоретически рассчитанных и экспериментальных спектров ЭПР.

**Литература:**

[1] X.Jiang, X.Nie, X. Guo, X. Guo. // Chem. Rev. 2020. 120(15). P.7984–8034.
[2] S. De, A. Dokania, A. Ramirez, J. Gascon. // *ACS Catalysis.* **2020.** *10* (23).P. 14147-14185.

# ЗД-II-48
# Дегидрирование пропана с участием $CO_2$ на катализаторе $CrO_x/SiO_2$: влияние пористой структуры носителя

Тедеева М.А.[1], Кустов А.Л.[1,2,3], Прибытков П.В.[1,2]
*1 – Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
*2 – Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва, Россия*
*3 – Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС", Москва, Россия*
*maritedeeva@mail.ru*

Пропилен является базовым сырьевым компонентом современной промышленности нефтехимического и органического синтеза, так как используется для получения целого ряда ценных продуктов, в том числе мономеров и полимеров, - акролеина, акриловой кислоты, акрилонитрила, окиси пропилена, кумола, полипропилена, полиакрилонитрила и др. В последнее время перспективным способом получения пропилена является окислительное дегидрирование пропана с использованием $CO_2$ в качестве мягкого и безопасного окислителя, что решает также, хотя бы частично, проблему утилизации $CO_2$. Наиболее высокой каталитической активностью в данной реакции обладают нанесенные Cr-содержащие катализаторы. Важным фактором, влияющим на активность катализатора в реакции дегидрирования пропана в присутствии $CO_2$, является природа и пористые свойства носителя.

Проведено сравнительное исследование влияния природы носителя на каталитические свойства хромоксидных катализаторов в реакции дегидрирования пропана с участием $CO_2$. Для этого синтезированы каталитические системы (3, 5, 7 масс. %) $CrO_x/SiO_2$, нанесенные на $SiO_2$ марок Acros ($S_{BET}$= 747 м$^2$/г), Degussa ($S_{BET}$= 181 м$^2$/г), КСКГ ($S_{BET}$= 241 м$^2$/г), и проведены сравнительные исследования их каталитических и физико-химических свойств. Каталитические свойства образцов исследовали в реакции дегидрирования пропана в присутствии $CO_2$ в диапазоне температур 550-700°С при соотношении $C_3H_8$:$CO_2$=1:2 [1].

Методом ИК- спектроскопии диффузного отражения исследовали кислотно-основные свойства носителей и катализаторов. Носители от разных производителей по силе БКЦ можно расположить в ряд: $SiO_2$ (A) > $SiO_2$ (К) > $SiO_2$ (D). Cr-содержащие катализаторы на данных носителях по силе БКЦ также можно расположить в ряд: $5Cr/SiO_2$ (К) ($\Delta\nu$= 374 см$^{-1}$) > $5Cr/SiO_2$ (D) ($\Delta\nu$ = 349 см$^{-1}$) > $5Cr/SiO_2$ (A) ($\Delta\nu$ = 334 см$^{-1}$).

На рисунке 1 представлена зависимость каталитической активности от температуры образцов 5 масс. % $CrO_x/SiO_2$ (Acros, Degussa, КСКГ). Для всех образцов с увеличением температуры наблюдается увеличение конверсии пропана и незначительное снижение селективности по пропилену. По полученным результатам каталитических испытаний наиболее высокую активность проявляет катализатор 5 масс. % $CrO_x/SiO_2$ (Acros), который обладает наиболее высокой удельной площадью поверхности и наименьшей кислотностью. При температуре 650 °С конверсия пропана составила 61,4 % при селективности по пропилену 64%. Установлено, что природа носителя оказывает существенное влияние на активность хромоксидных катализаторов в реакции дегидрирования пропана в присутствии $CO_2$.

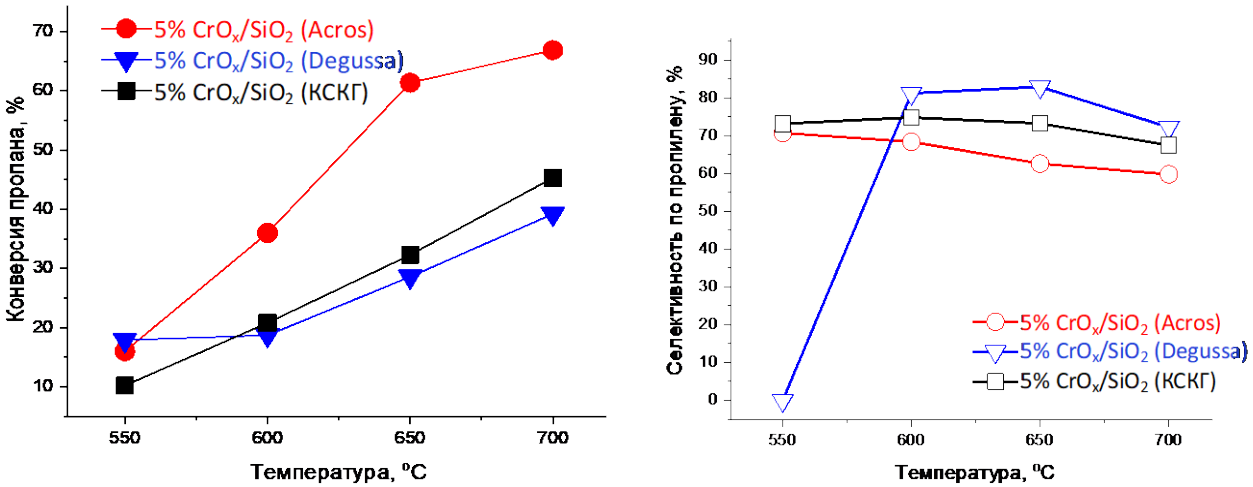



*Рис. 1. Зависимость конверсии пропана и селективности по пропилену от температуры на катализаторах 5 масс.% $CrO_x/SiO_2$ (Acros, Degussa, КСКГ).*

**Благодарности:** Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-73-10106).

**Литература:**

[1] Tedeeva M.A., Kustov A.L., Pribytkov P.V., Leonov A.V., Dunaev S.F. // *J. Phys. Chem.A.* 2018. T.92. C. 2403-2407.

# ЗД-II-49
# Структурно-размерные эффекты в реакции синтеза пропиленкарбоната из пропиленоксида и $CO_2$ в присутствии цеолитоподобных Zn-имидазолятных каркасов

Тимофеева М.Н.[1], Лукоянов И.А.[1], Панченко В.Н.[1], Герасимов Е.Ю.[1], Чен С.Х.[2]
*1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*
*2 – Национальный Университет Кенбук, Тэгу, Республика Корея*
*timofeeva@catalysis.ru*

В последние годы значительное внимание привлекают цеолитоподобные имидазолятные каркасы. Благодаря своим уникальным структурным, текстурным и физико-химическим свойствам они уже нашли применение в качестве адсорбентов для хранения и разделения газов, а также удаления различных неорганических и органических соединений. ZIFs также обладают огромным потенциалом и для каталитических приложений. Например, благодаря возможности химической активации $CO_2$, ZIFs могут быть использованы в качестве катализаторов реакций синтеза циклических карбонатов, например, пропилекарбоната (ПК) (рис. 1).

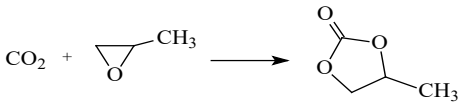



*Рис. 1. Схема получения пропиленкарбоната из пропиленоксида и $CO_2$*

В данной работе показана возможность применения в качестве катализаторов цеолитоподобных Zn-имидазолятных каркасов, образованных органическим линкерами 2-метилимидазолом (ZIF-8) и 2-этилимидазолом (MAF-5 и MAF-6), в реакции синтеза ПК из пропиленоксида (ПО) и $CO_2$. С ипользованием комплекса физико-химических методов установлены связи между их структурными, текстурными, кислотно-основными и каталитическими свойствами.

Согласно полученным данным реакция в их присутствии протекает в мягких условиях при при температуре 60-100 °C и 8 атм $CO_2$. Основным продуктом реакции с селективностью 99% был ПК. В отсутствии со-катализатора максимальный выход 22.5% наблюдался в присутствии MAF-6(3) с размером частиц 190 нм. Однако он существенно возрастал в присутствии со-катализатора (тетрабутиламмоний бромид, ТБАBr) (табл. 1).

Таблица 1. Текстурные свойста и каталитические свойства MAF-6 и MAF-5

| | Размер частиц (нм) | РА [а] (кДж/моль) | $S_{БЭТ}$ ($м^2$/г) | $V_\Sigma$ ($см^3$/г) | $\frac{V_\mu}{V_\Sigma}$ (%) | Выход ПК, (%) [б] | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | (А) | (Б) |
| ZIF-8 | 190 | 839, 858 | 1439 | 0.58 | 0.71 | < 5 | 66.2 |
| MAF-5 | 290 | 839, 864, 884 | 464 | 0.32 | 0.17 | - | 67.4 |
| MAF-6(1) | 810 | 839, 870 | 1579 | 0.68 | 0.63 | 8.1 | 64.3 |
| MAF-6(2) | 360 | 839, 870 | 1395 | 0.71 | 0.58 | 12.3 | 67.3 |
| MAF-6(3) | 190 | 839, 870 | 1258 | 0.59 | 0.43 | 22.5 | 79.2 |

[а] Сила основных центров, установленная методом ИК спектроскопии с использованием $CDCl_3$ в качестве молекулы-зонда. [б] Экспериментальные условия: 18.6 ммоль ПО, 0.85 ммоль катализатора, 8 атм $CO_2$, 80 °C, 5 ч. (А) без со-катализатора, (Б) 0.85 ммоль ТБАBr.

Установлено, что выход ПК возрастает с уменьшением размера частиц MAF-6 как в присутствии, так и в отсутствии со-катализатора (табл. 1). Эта можно объяснить изменением количества деффектов в кристалле, которые влияют на электронные свойства и структуру активных центров (рис. 2). Согласно данным ЭСДО с уменьшением размера частиц количество низко координированных ионов цинка, (т.е. без одного или двух органических линкеров, играющих роль Льюисовских кислотных центров (ЛКЦ)), возрастает. На это указывает рост отношения интегральных интенсивностей полос переноса заряда N→лиганд ($I_{300}/I_{360}$). Одновременно с этим по данным ИК спектроскопии с использованием $CDCl_3$ в качестве молекулы-зонда, растет число основ́ных центров. На это указывает рост интегральной интенсивности полосы 2242 $см^{-1}$, ($I_{2242}$)), характеризующую взаимодействие $CDCl_3$ с основ́ными центрами MAF-6.

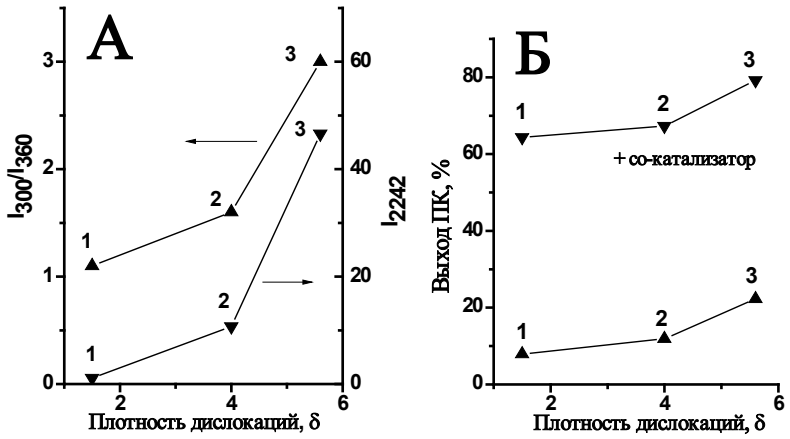



*Рис. 2. (А) Корреляция между плотностью дислокаций, количеством ЛКЦ ($I_{300}/I_{360}$) и основных центров ($I_{2242}$). (Б) Зависимость выхода пропилен карбоната от плотности дислокаций в MAF-6(1) - (1), MAF-6(2) - (2) и MAF-6(3) - (3)*

Не смотря на различие текстурных свойств в присутствии MAF-5 (290 нм) и MAF-6(2) (360 нм) выход ПК примерно одинаковый (табл. 1). В тоже время активность каталитического центра MAF-5, рассчитанная как $\Delta_{ПК}/S_{БЭТ}$ (ммоль/($м^2$/г)), выше по сравнению с MAF-6(2). Это различие можно объяснить несколькими причинами: (1) высокой разупорядоченностью структуры MAF-5 (цеолитная топология ANA) по сравнению с MAF-6 (цеолитная топология RHO); (2) высокой мезопористостью MAF-5, повышающую доступность активных центров для реагентов; а также (3) наличием в структуре MAF-5 более сильных основ́ных центров, играющих важную роль в активации $CO_2$. Различие активностей ZIF-8 (190 нм, цеолитная топология SOD) и MAF-6(3) (190 нм) также можно объяснить этими причинами (табл. 1).

Таким образом, полученные результаты указывают возможность регулирования каталитических свойств цеолитоподобных имидазолятных каркасов в реакции синтеза ПК из ПО и $CO_2$, а также на их высокие перспективы использования в качестве катализаторов данной реакции.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН, проект № АААА-А21-121011390055-8.

# ЗД-II-50
# Гранулированные цеолиты Y, морденит и ZSM-5 высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой – перспективные катализаторы важных нефтехимических процессов

Травкина О.С., Куватова Р.З., Кутепов Б.И.
*Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа, Россия*
*simchanka@mail.ru*

Гранулированные цеолиты типов FAU (Y), MOR и MFI (ZSM-5) используют в качестве катализаторов промышленно важных процессов нефтехимии и нефтепереработки, таких как гидроизомеризация н-парафинов, бензола, алкилирование и диспропорционирование ароматических углеводородов, синтез метилацетата и изомеризация ксилолов.

Синтетические цеолиты производят в промышленном масштабе в виде кристаллов размером 1-5 мкм, а для практического применения в катализе формуют в более крупные гранулы.

Синтез гранулированных цеолитов осуществляют по двум основным направлениям. Первое – получение цеолитных гранул с использованием различных связующих веществ [1-3]. Методы синтеза гранулированных цеолитов со связующим материалом достаточно хорошо разработаны и освоены в промышленном масштабе. Однако введение связующего материала в состав гранул в количестве 20-30% мас. снижает адсорбционную ёмкость цеолитов на указанную величину по сравнению с высокодисперсными цеолитами. Кроме того, в ряде случаев не удается обеспечить механическую прочность получаемых таким образом гранулированных материалов.

Второе направление - получение цеолитов, гранулы которых представляют собой единые сростки кристаллов. Синтез подобных цеолитных гранул направлен на получение алюмосиликатов, обладающих адсорбционной ёмкостью, сопоставимой с ёмкостью высокодисперсных цеолитов тех же структурных типов.

В отличие от высокодисперсных цеолитов, синтез которых осуществляется кристаллизацией жидких гидрогелей, цеолиты в виде поликристаллических сростков получают кристаллизацией предварительно сформованных из различного Al, Si-содержащего сырья механически прочных гранул, содержащих в 10-20 раз меньшее количество воды по сравнению с гидрогелями. Полученные цеолитные гранулы сохраняют первоначальный размер и форму и представляют собой единые поликристаллические сростки, в результате которых гранулы приобретают дополнительную механическую прочность.

В последние 10-15 лет разработаны различные способы получения гранулированных цеолитов A, X, Y и морденит без связующих веществ, которые характеризуются степенью кристалличности не менее 90% отн. и пористой структурой, состоящей не только из микро-, но и мезо-, а также макропор (иерархическая пористая структура). Условия кристаллизации таких материалов подробно описаны в [4-8]. Следует отметить, что в отличие от высокодисперсных цеолитов в синтезе гранулированных цеолитов без связующих веществ широкое применение находит сырье природного происхождения. Разработаны новые

малоотходные способы приготовления из каолина указанных выше материалов в виде поликристаллических сростков, не содержащих связующих веществ [4-8]. Способы включают стадии кристаллизации порошкообразного метакаолина в высокодисперсные цеолиты соответствующего структурного типа, смешения последних с каолином и порообразующими добавками, формование в гранулы, термообработки при 600-650$^0$C и последующей кристаллизации при 60-100$^0$C в щелочных растворах.

В данном сообщении обобщены результаты исследований, направленных на создание на основе цеолитов Y, морденит и ZSM-5 высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой катализаторов для промышленно важных каталитических процессов.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 19-33-60009.

**Литература:**

[1] Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита: М.: Мир. 1976. 788с.
[2] Жданов С.П., Хвощев С.С., Смулевич Н.Н. Синтетические цеолиты. М.: Химия, 1981.264с.
[3] Мовсумзаде Э.М., Елисеева И.С., Павлов М.Л. //Нефтепереработка и нефтехимия. 1998. №2. С.23-27.
[4] Горшунова К.К., Павлов М.Л., Кутепов Б.И., Куватова Р.З., Аминева Н.А. Журнал прикладной химии. 2013г. Т. 86. № 12. С. 1857.
[5] Б. И. Кутепов, О. С. Травкина, И. Н. Павлова, А. Н. Хазипова, Н. Г. Григорьева, М. Л. Павлов// Журнал прикладной химии. 2015. Т. 88. Вып. 1, с. 70-77
[6] О.С. Травкина, Р.З. Куватова, И.Н.Павлова, Ахмед Канаан Рамадан, А.Ф. Ахметов, Б.И. Кутепов Нефтехимия, 2015, том 55, № 5, с. 826-837
[7] O. S. Travkina, M. R. Agliullin, R. Z. Kuvatova, I. N. Pavlova, Nama Narender, B. I. Kutepov// Journal of Porous Materials 2019, vol. 26, № 4, pp.995-1004
[8] B. I. Kutepov, O. S. Travkina, M. R. Agliullin, A. N. Khazipova, I. N. Pavlova, S. V. Bubennov, S. A. Kostyleva, and N. G. Grigor'eva// Petroleum Chemistry, Vol. 59, No. 3, pp. 297–309

# ЗД-II-51
# Исследование влияния криогенных условий измельчения молибденита на активность массивных сульфидных катализаторов гидрогенолиза

Федущак Т.А.[1], Уймин М.А.[2], Акимов А.С.[1], Журавков С.П.[3], Восмериков А.В.[1], Коган В.М.[4]
*1 – Институт химии нефти СО РАН, Томск, Россия*
*2 – Институт физики металлов Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия*
3 – *Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия*
*4 – Институт органической химии РАН, Россия, Москва*
*taina@ipc.tsc.ru*

Наиболее экономичным и эффективным ключевым фактором, определяющим степень конверсии нефтяного сырья и селективность образующихся продуктов, является собственно сам катализатор. Для мирового научного сообщества сохраняется потребность в эволюционном скачке в области повышения глубины нефтепереработки на основе применения лишь несколько иных катализаторов, способствующих снижению операционных и капитальных затрат. В этом русле особый интерес может представлять подход, ориентированный на суспензионный катализ с использованием массивных сульфидных катализаторов. В особенности, когда получение последних основано на прямом механическом измельчении очищенного минерала молибденита ($MoS_2$, товарный продукт), как размерного прекурсора массивного сульфидного катализатора, и реализуется в одну стадию в среде органических растворителей или без них [1,2]. Известно, что характер воздействия условий твердофазного диспергирования, может проявляться либо в пластифицировании, либо в увеличении хрупкости твердых тел. В данной работе применительно к молибдениту эффект «пластифицирования» реализован за счет вклада сдвиговых деформаций в ходе механоактивации (МА), а «увеличение хрупкости» – за счет использования криогенных условий. Впервые при измельчении молибденита в твердом Ar, жидком $N_2$, в $H_2$ и He (температура 77 К) – получены нанопорошки Крио-$MoS_2$ с ярко выраженными каталитическими свойствами.

Образцы охарактеризованы с привлечением методов седиментационного (СЕДА; дисковая центрифуга (DC24000, CPS Instruments, USA), дифракционного анализа (РФА; дифрактометр D8-Discovery, Bruker, Germany), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС, фотоэлектронный спектрометр SPECS), просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР, JEM-2010, JEOL Ltd., Япония), методов ТПВ, ЭПР и других. Спектры ТГ+ДСК+ХМС записаны на термоаналитической системе проведения синхронных исследований ДСК/ДТА/ТГ (STA 449 F3 Jupiter Netzsch). Эксперименты по определению каталитической активности выполнены на модельной реакции гидрогенолиза дибензотиофена (ДБТ; $S_{исх}$=500 ppm), а также смесевой разбавленной (в расчете на 500 ppm) дизельной фракции ($S_{исх}$=2,1 %; N=184 ppm; ароматических углеводородов 48,9 %) с использованием автоклава Autoclave Engineers Bolted Closure (США) при давлении 3,0-3,4 МПа, и температуре 280-340 $^0$C.

## ЗД-II-51

Вопреки литературным сведениям о высокой дисперсности криогенных порошков, обусловленном эффектом «охрупчивания» [3], порошки Крио-молибденита, полученные в средах $N_2$, He и $H_2$, лишь в малых количествах (3÷ 10%) содержат высокодисперсную фракцию наночастиц (~27 нм). Основная их часть представлена сравнительно крупными фракциями с максимумом распределения при 460-780 нм. В то же время, для Ar-Крио-$MoS_2$, седиментационное распределение его наноразмерных частиц соответствует только высокодисперсным фракциям 14-21 и 21-60 нм, в количествах 37 и 63 %, соответственно. Результаты дифракционного анализа, полученные для Крио-$MoS_2$-образцов, приготовленных в Ar и $N_2$, согласуются с выводами авторов работы [3] по «низко-» или «бездефектным» порошкам, образующимся в криогенных условиях. Показано, что на поверхности Крио-порошков присутствуют кислотные центры Льюисовской природы, а также центры, инициирующие свободнорадикальную реакцию окисления изопропилбензола.

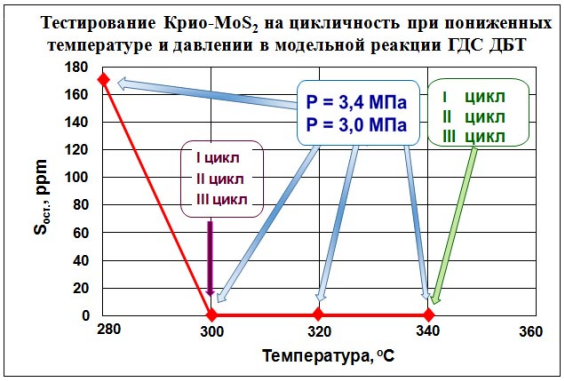



*Рис. 1. Гидродесульфирующая способность Крио-Ar- $MoS_2$ относительно ДБТ*

Обнаружено, что образец Крио-Ar-$MoS_2$ обладает способностью полного гидродесульфирования дибензотиофена ($S_{ост}$≈0 ppm) в модельной реакции и эффективного гидрообессеривания компонентов дизельной фракции ($S_{ост}$ =15 ppm). При этом для его активирования требуется лишь водород, без сульфидирующего агента. Катализатор Крио- Ar-$MoS_2$ сохраняет свою активность на первоначальном уровне при снижении стандартной температуры модельной реакции гидрогенолиза ДБТ на 40 $^0$C (до 300 $^0$C) и одновременном уменьшении давления в реакторе на 0,4 МПа. При этом каталитическая активность крио-образца сохраняется неизменно высокой после трех циклов его использования в реакции. Обсуждаются причины специфичности Крио-Ar-образца.

**Благодарности:** Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (проект V.46.2.1), финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации, и в рамках темы «Магнит» № АААА-А18-118020290129-5
Авторы выражают благодарность: профессору А.С. Носкову за участие в организации, выполнении экспериментов и трактовке результатов.

**Литература:**

[1] Masato K. et.al. // Applied Catalysis A: General. 2004. V. 276. P. 241-249.
[2] Feduschak T. et.al. // Comptes Rendus Chimie. 2016. V. 19. P. 1315-1325.
[3] Степанов Е.Г. // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2003. Т. 46. № 9. С. 26-31.

# ЗД-II-52
# Сопряженные процессы окисления гетероатомных ароматических соединений и коррозии конструкционных материалов в сверхкритическом водокислородном флюиде

Федяева О.Н., Востриков А.А.
*Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, Россия*
*fedyaeva@itp.nsc.ru*

Окисление токсичных обводненных отходов в сверхкритической воде ($T$ > 647 К, $P$ > 22.1 МПа) рассматривается в качестве наиболее эффективного и экологически безопасного способа их обезвреживания [1-3]. Основной проблемой обезвреживания отходов в сверхкритической воде является коррозия конструкционных материалов, вызванная необходимостью использования большого избытка окислителя и поддержания высокой температуры для обеспечения высокой степени превращения веществ за приемлемое время [4-6]. Особую актуальность это приобретает при окислении отходов, содержащих гетероатомные ароматические соединения, из-за образования минеральных кислот и их взаимодействия с пассивирующим оксидным слоем на поверхности стенки реакционных аппаратов.

В докладе представлены результаты исследования окисления серо- и азотсодержащих соединений [7-9], входящих в состав ископаемых топлив и промышленных отходов, в плотном водяном паре и промышленного отхода [10], содержащего хлорфенолы, в сверхкритической воде. При окислении пиррола в водяном паре обнаружено ускорение процесса по мере накопления продуктов коррозии ($Fe_3O_4$, FeO, $CrFeO_3$, CuO и $Cu_2O$) в реакционной системе. В составе продуктов окисления пиррола и пиридина зарегистрированы $NH_3$, $N_2$, $N_2O$, нитрит и нитрат ионы, соотношение между которыми зависит от содержания кислорода в реакционной смеси. При исследовании окисления тиофена и дибензотиофена в водяном паре установлено, что при содержании кислорода в реакционной смеси меньшем или равном стехиометрическому превалируют гетерогенные реакции на стенке реактора (прежде всего, оксидах железа). При этом, вклад гетерогенного окисления снижается при увеличении плотности водяного пара. Показано, что значительного снижения коррозии, вызываемой образованием серной кислоты, можно достигнуть посредством сброса горячей смеси из реактора и/или добавления нейтрализующего агента (гидроксиды или карбонаты щелочных и щелочноземельных металлов). Из результатов исследования окисления промышленного отхода, содержащего хлорфенолы, в сверхкритическом водокислородном флюиде следует, что несмотря на добавление избытка нейтрализующего агента, содержание металлов, входящих в состав конструкционных материалов, в зольном остатке увеличивается по мере увеличения содержания кислорода в реакционной смеси.

Полученные результаты и анализ литературных данных позволяют выделить следующий ряд по коррозионной активности образующихся продуктов окисления: хлор- > азот- > серосодержащие ароматические соединения (соответственно HCl > $HNO_3$ > $H_2SO_4$). В основе механизмов сопряженных процессов окисления гетероатомных ароматических соединений и

коррозии конструкционных материалов в водокислородной смеси лежит, в частности, диссоциативная адсорбция этих соединений и молекул воды на поверхности оксидов переходных металлов, участие молекул воды в окислении металлов, пересыщение растворов и гидролиз солей в сверхкритической воде.

Полученные результаты показывают необходимость учета гетерогенных процессов, протекающих на стенке реакционного объема, при разработке технологий обезвреживания отходов в сверхкритическом водокислородном флюиде, особенно в случае использования концентрированных растворов и/или при большом отношении поверхности стенки реактора к его объему.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-29-06005.

**Литература:**

[1] Xu D., Wang S., Zhang J., Tang X., Guo Y., Huang C. // Chem. Eng. Res. Design. 2015. V. 94. P. 396-406.
[2] Zhang S., Zhang Z., Zhao R., Gu J., Liu J., Örmeci B., Zhang J. // Chem. Eng. Commun. 2017. V. 204. P. 265-282.
[3] Prasad Mylapilli S.V., Reddy S.N. // J. Envir. Chem. Eng. 2019. V. 7. P. 103165.
[4] Bermejo M.D., Cocero M.J. // AIChE J. 2006. V. 52. P. 3933-3951.
[5] Федяева О.Н., Востриков А.А. // СКФ-ТП. 2012. Т. 7, №1. С. 64-88.
[6] Jiang Z., Li Y., Wang S., Gui C., Yang C., Li J. // Appl. Sci. 2020. V. 10. P. 4937.
[7] Fedyaeva O.N., Shishkin A.V., Vostrikov A.A. // J. Eng. Thermophys. 2020. V. 29. P. 545-560.
[8] Fedyaeva O.N., Artamonov D.O., Vostrikov A.A. // Combust. Flame. 2019. V. 210. P. 183-192.
[9] Fedyaeva O.N., Artamonov D.O., Vostrikov A.A. // J. Eng. Thermophys. 2021. V. 30. № 2. (In Press).
[10] Fedyaeva O.N., Vostrikov A.A., Artamonov D.O., Shishkin A.V., Sokol M.Y. // J. Eng. Thermophys. 2021. V. 30. № 3. (In Press).

## ЗД-II-53
## Влияние природы катализатора, сокатализатора и совосстановителя на окисление пропана кислородом

Чепайкин Е.Г., Менчикова Г.Н., Помогайло С.И.
*Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН, Черноголовка, Московская область, 142432 Россия*
*echep@ism.ac.ru*

Ранее нами рассматривались примеры окислительной функционализации алканов в присутствии гомогенных катализаторов и каталитических систем и обсуждались возможные механизмы протекающих реакций [1]. Один из возможных механизмов может включать промежуточное образование пероксида водорода по реакциям *1* и *2* [2, 3].

$$H_2 + O_2 \longrightarrow H_2O_2 \qquad (1)$$

$$CO + O_2 + H_2O \longrightarrow H_2O_2 + CO_2 \qquad (2)$$

Влияние природы компонентов каталитических систем на парциальное окисление пропана изучали в присутствии как гомогенных, так и гетерогенных систем при 60 - 80°C в среде уксусная кислота - вода. Варьирование природы компонентов каталитических систем, включающих катализатор (Pd/C, Pd($\alpha$,$\alpha$-bipy)$Cl_2$, $RhCl_3$), сокатализатор ($FeSO_4$, $CuSO_4$), а также совосстановитель ($H_2$, CO) в определенной степени позволяет регулировать селективность процесса окисления пропана. Например, выход карбонильных соединений – ацетона и пропаналя достигает 90% в присутствии каталитической системы Pd/C– $FeSO_4$ – $H_2$, а выход эфиров пропиловых спиртов составляет 64,5% в каталитической системе $RhCl_3$ – $CuSO_4$ – CO. Предполагается, что такие различия обусловлены изменением механизма процесса в зависимости от состава каталитических систем.

**Литература:**

[1] Chepaikin E.G., Menchikova G.N., Pomogailo S.I. Homogeneous catalytic systems for the oxidative functionalization of alkanes: design, oxidants, and mechanisms // Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 2019. V. 68. № 8. P. 1465-1477.
[2] Kang J., Park E.D. Aqueous-Phase Selective Oxidation of Methane with Oxygen over Iron Salts and Pd/C in the Presence of Hydrogen // ChemCatChem. 2019. V.11. №7. P. 4247-4251.
[3] Bianchi D., Bortolo R., D'Aloisio R., Ricci. M. A novel palladium catalyst for the synthesis of hydrogenperoxide from carbon monoxide, water and oxygen // J. Mol. Cat. A: Chem. 1999. V.150. 87-94.

# ЗД-II-54
# Соединения молибдена как селективные катализаторы процесса аэробного окисления циклооктена в 1,2- эпоксициклооктан

Шангареев Д.Р., Антонова Т.Н.
*Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия*
*antonovatn@ystu.ru*

Среди возможных методов получения эпоксида циклооктена несомненный практический интерес, как указывалось ранее [1, 2], представляет метод, основанный на инициированном жидкофазном окислении циклооктена молекулярным кислородом, как наиболее дешевым и доступным окислителем. При таком окислении 1,2-эпоксициклооктан образуется в качестве основного продукта реакции, но его выход достигает лишь 65-70% [3-5]. Наряду с эпоксидом в продуктах окисления образуются нежелательные побочные продукты – пероксидные и карбонильные соединения.

Нами показано, что использование катализаторов или каталитических систем с ярко выраженной регулирующей функцией позволяет снизить их содержание в продуктах окисления циклооктена и, таким образом, увеличить выход целевого эпоксида в расчете на превращенный циклооктен. В этой связи целью настоящей работы явилось исследование закономерностей каталитического окисления циклооктена в 1,2-эпоксициклооктан.

Как видно из данных, представленных в таблице 1, использование стеарата кобальта в качестве катализатора процесса приводит к значительному снижению содержания эпоксида в продуктах окисления по сравнению с инициированным окислением с одновременным повышением содержания кислот, в основном, пимелиновой.

*Таблица 1. Количественные показатели процесса окисления циклооктена в зависимости от природы катализатора (степень превращения циклооктена 12%)*

| Каталитическая система | C, моль/л | $W_{эф} \times 10^2$, моль/л·мин | Содержание эпоксида, мас.дол.% | Содержание кислот, мас.дол.% |
|---|---|---|---|---|
| Инициированное окисление (ГПТБ) | 0,06 | 2,60 | 8,30 | 0,65 |
| Стеарат Co | 0,01 | 2,30 | 4,58 | 3,45 |
| Резинат Mn | 0,01 | 1,94 | 5,20 | 2,87 |
| Пропандиолат Mo | 0,001 | 0,90 | 10,20 | 0,39 |
| Гептамолибдат аммония | 0,001 | 1,45 | 10,30 | 0,30 |
| ГПТБ, Гептамолибдат аммония | 0,001 0,03 | 2,40 | 12,45 | 0,48 |

В то же время исследование процесса жидкофазного окисления циклооктена в присутствии соединений молибдена как органических, так и неорганических (пропандиолат молибденила, гептамолибдат аммония) показало, что в их присутствии сохраняется радикально-цепной механизм реакции, установленный ранее [5], и повышается содержание эпоксида циклооктена в продуктах окисления (таблица 1). Применение в процессе окисления циклооктена каталитической системы, включающей наряду с соединением молибдена

дополнительно инициатор окисления (в частности, гидропероксид трет-бутила, ГПТБ), способствует увеличению содержания эпоксида в 1,5 раза по сравнению с инициированным окислением, т.е. до 12,5 мас. д.%. Выход эпоксида на превращенный циклооктен при этом достигает 92 мол.%.

Таким образом, изучены кинетические закономерности каталитического окисления циклооктена молекулярным кислородом в 1,2-эпоксициклооктан, предложена каталитическая система, позволяющая обеспечить высокий выход целевого продукта.

**Литература:**

[1] Denisov E.T., Afanas'ev I.B., Taylor&Francis Group, 2005. P.981
[2] Sivova T.S., Antonova T.N., Kopushkina G.Yu., Shangareyev D.R. // 5th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists «Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level». 2018. P.278.
[3] Филиппова Т.В., Блюмберг Э.А. // Успехи химии. 1982. Т.51. №6. С.1017-1033.
[4] Алимарданов Х.М., Гарибов Н.И. // Журнал общей химии. 2013. Т.83. №11. С.1822-1828.
[5] Рубайло В.Л., Маслов С.А. Жидкофазное окисление непредельных соединений. М.: Химия, 1989. С.224.

# ЗД-II-55
# Нитрозилкарбоксилаты палладия $Pd_3(NO)_2(RCO_2)_4(ArH)_2$ как катализаторы окислительного C–H/C–H сочетания аренов

Шишилов О.Н.[1], Шамсиев Р.С.[1], Ахмадуллина Н.С.[2], Шварц А.Л.[1], Флид В.Р.[1]
*1 – МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
*2 – Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия*
*oshishilov@gmail.com*

Карбоксилатные комплексы палладия являются хорошо известными катализаторами как классических, так и прямых реакций C–H/C–H сочетания аренов. Соответствующие каталитические системы демонстрируют характеризуются низкой загрузку катализатора (<10 мол.% по Pd, обычно 1-5 мол.%), выходы от умеренных до высоких (30-95%) и высокую селективность (> 80%) для широкого круга субстратов в относительно мягких условиях.

В нашей работе мы изучили возможность построения каталитической системы для эффективного окислительного C–H/C–H сочетания аренов на основе нитрозилкарбоксилатов палладия (НКП) $Pd_3(NO)_2(\mu\text{-}CX_3CO_2)_4(ArH)_2$ (рис. 1а; **I**: R = Cl, Ar = Ph; **II**: R = F, Ar = Tol; синтез, строение и свойства комплексов см. [1,2]). На первом этапе была проведена оптимизация условий процесса на примере реакций гомосочетания бензола, толуола и нитробензола. По результатам оптимизации загрузка катализатора составила 5 мол. % по Pd, температура 110°C, окислитель – $O_2$ (1÷5 атм.), внешнее основание – карбоксилат-ион ($CCl_3CO_2^-$ или $CF_3CO_2^-$), время реакции 12-24 ч. Были также определены зависимости конверсии бензола от времени и показано (рис. 1б), что исходная активность комплекса **I** выше, чем **II**, однако спустя 2-4 часа картина меняется, и комплекс **I** проигрывает в общей конверсии из-за низкой стабильности.

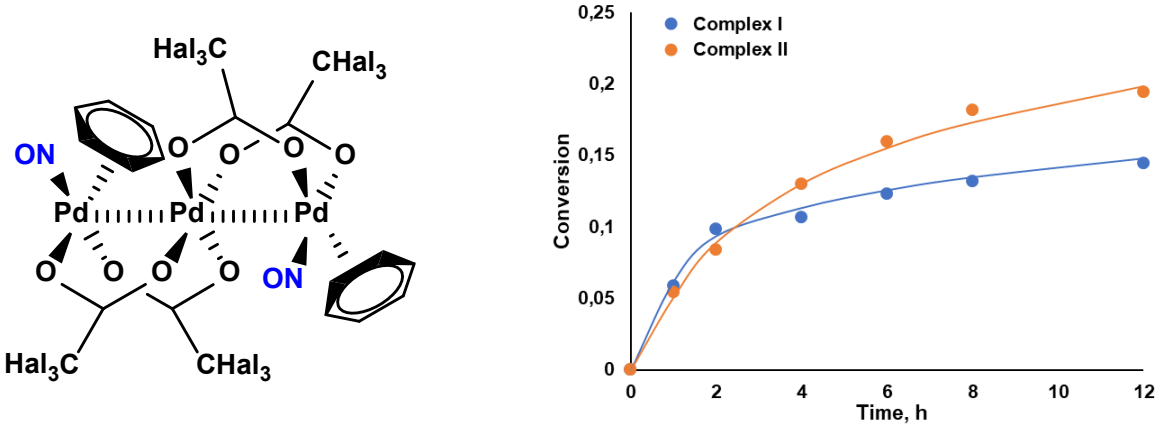



*Рис. 1. Окислительное C–H/C–H сочетание аренов в присутствии комплексов палладия.*

В гетеросочетании бензола с его монозамещенными производными PhR (R = Me, 1,2-$Me_2$, 1,3,5-$Me_3$, OMe, Cl, F, 1,4-$F_2$, 1,2,3,4,5-$F_5$) комплекс **II** обеспечивал умеренные выходы (56-77%) и высокую селективность (90-100%) для всех исследованных субстратов. В гомосочетании монозамещенных бензолов наблюдалась ярко выраженная зависимость выхода от электронных свойств заместителей. Анизол (R = OMe) дает смесь соответствующих биарилов с самым высоким выходом среди изученных субстратов (71%). Выходы дифтор- и ди (трифторметил)бифенилов близки (52 и 55%) и несколько ниже по сравнению с дихлорбифенилом (58%). Динитробифенил образуется с еще более низким выходом – 47%,

однако всё ещё выше выхода полифторированных биарилов (42 и 35% для R = 1,4-$F_2$ и 1,2,3,4,5-$F_5$). Селективность также определяется как электронными, так и стерическими свойствами заменителей. Для анизола преобладают продукты орто- и пара-активации хлорбензола и фторбензола, но соотношение между орто- и пара-активированными арилами намного ниже 2:1 из-за стерических препятствий для орто-активации. В то же время сложная смесь изомеров с заметной селективностью по продуктам орто-активации для нитробензола является, по всей видимости, следствием взаимодействия между $NO_2$-группой и атомом Pd.

Возможный механизм реакции с участием 3-ядерных комплексов палладия был исследован теоретически с использованием подхода DFT, реализованного в программном пакете Priroda [3,4], в качестве модельной были изучена система $Pd_3(NO)_2(\mu\text{-}CF_3CO_2)_4(PhH)_2$ + PhH + $CF_3CO_2^-$ (рис. 2). Были определены следующие ключевые аспекты механизма:

- ✓ для первой и второй молекул аренов реализуются разные пути депротонирования ($S_EAr$ и внутримолекулярное СМД с участием NO-группы соответственно);
- ✓ СМД второй молекулы арена является лимитирующей стадией, высота энергетического барьера составляет около 40 ккал/моль, общее снижение энергии в цикле составляет около 50 ккал / моль.

С деталями исследования можно также ознакомиться в публикациях [5,6]

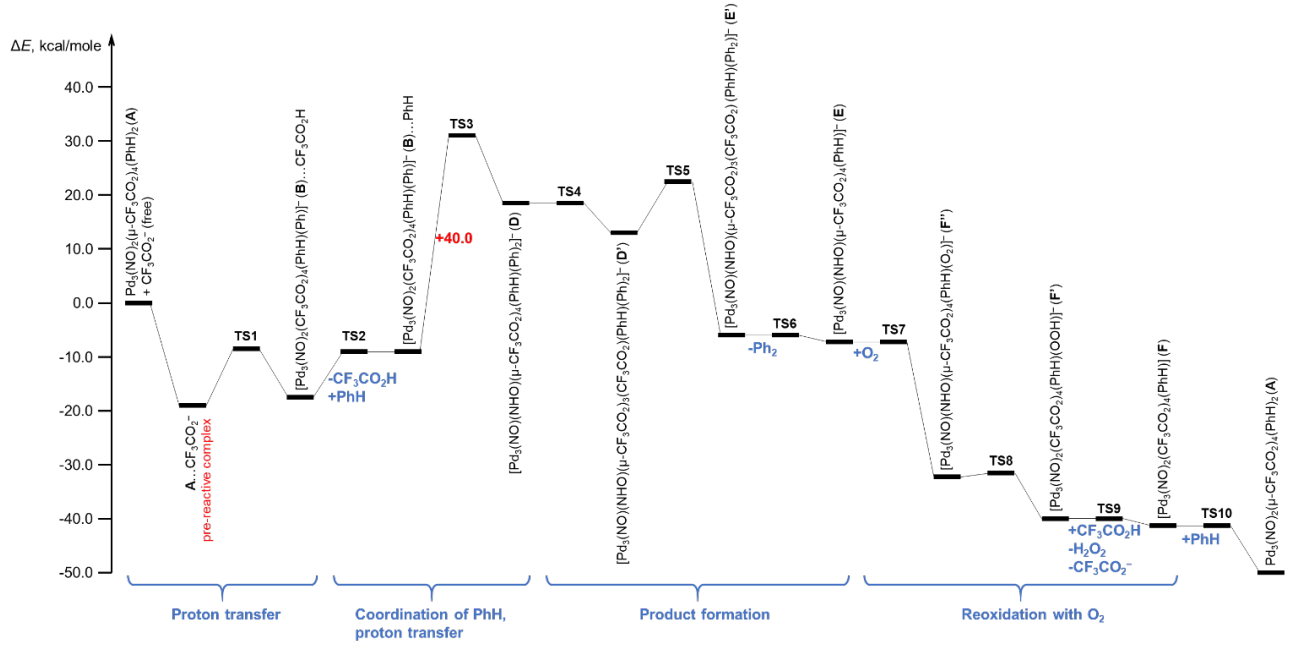



*Рис. 2. Профиль гомосочетания PhH в присутствии $Pd_3(NO)_2(\mu\text{-}CF_3CO_2)_4(PhH)_2$.*

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 18-13-00415.

**Литература:**

[1] T.A. Stromnova, D.V. Paschenko, L.I. Boganova, et al. // *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *350*, 283–288.
[2] T.A. Stromnova, M.V. Dayneko, A.V. Churakov, et al. // *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 1613–1618.
[3] D.N. Laikov // *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *281*, 151–156.
[4] D.N. Laikov, Yu.A. Ustynyuk // *Russ. Chem. Bull.* **2005**, *54*, 820–826.
[5] O.N. Shishilov, R.S. Shamsiev, N.S. Akhmadullina, V.R. Flid // *ChemistrySelect* **2020**, *5*, 1080–1087.
[6] O.N. Shishilov, R.S. Shamsiev, N.S. Akhmadullina, V.R. Flid // *ChemistrySelect* **2021**, *6*, 1795–1803.

# ЗД-II-56
# Каталитическая активность фосформолибденовой кислоты в процессе превращения изопропилового спирта

ГусейноваЭ.А.[1], Юсубова С.Э.[1,2], Салаев М.Р.[2]
*1 – Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, Баку, Азербайджан*
*2 – Научно-исследовательский институт «Геотехнологические проблемы нефти, газа и химия», Баку, Азербайджан*
*elvira_huseynova@mail.ru*

Настоящая работа посвящена изучению каталитической активности фосформолибденовой гетерополикислоты (ГПК), нанесенной на диоксид титана, в процессе превращения изопропилового спирта.

Каталитическая активность и селективность образования продуктов превращения изопропилового спирта, представлены на рисунке. Необходимо отметить, что представленные результаты воспроизводились при неоднократном приготовлении образцов каждого состава. Во всем изученном диапазоне температур конверсия изопропилового спирта возрастала тем сильнее, чем выше содержание ГПК. Минимальное значение конверсии отмечено для образца, содержащего 5% мас. ГПК: она составляет 16.7% при 150°C и возрастает до 43.8% при 250°C (последнее значение практически идентично не модифицированному диоксиду титана). В низкотемпературной области наибольшая конверсия характерна для 13% мас. образца, которая достигает 54%, что значительно превышает прочие, однако с повышением температуры до 250°C конверсия 7, 10 и 13% ГПК-содержащих катализаторов становится практически одинаковой (от 71 до 76%).

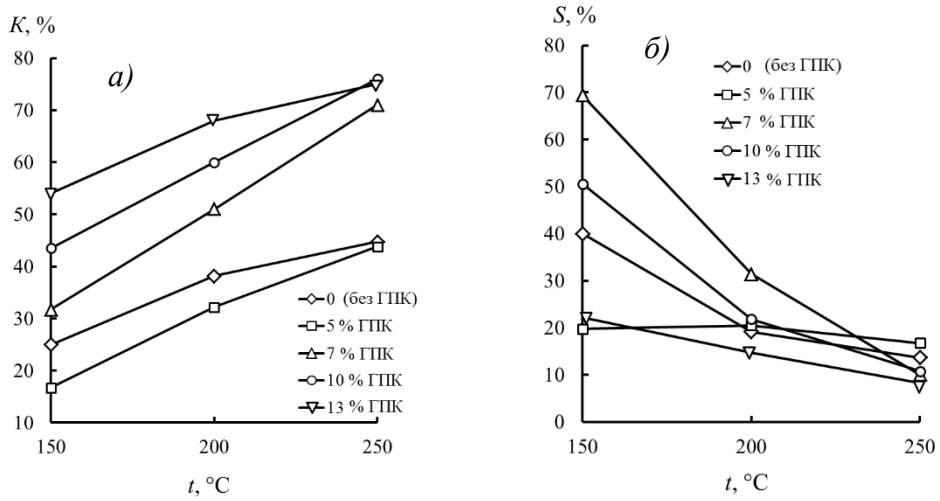



*Рис. Влияние состава катализатора на конверсию (а) изопропилового спирта и селективность (б) образования диизопропилового эфира.*

Основными продуктами превращения изопропилового спирта в условиях реакции являлись диизопропиловый эфир, пропилен и вода. Кроме того, в присутствии 5%ГПК-содержащего образца при температурах 200 и 250°C было отмечено образование незначительного количества ацетона. Наибольшая селективность по эфиру была отмечена для 7% и 10% ГПК образцов.

## ЗД-II-57

# Катализатор жидкофазного гидрирования карбонилсодержащих соединений

Опаркин А.В., Ягудин Д.И., Шинкарев А.А. (мл.), Каралин Э.А., Харлампиди Х.Э.
*«Казанский национальный исследовательский технологический университет»*
*(ФГБОУ ВО «КНИТУ»), Казань, Россия*
*yagudin.damir96@mail.ru*

Каталитическое гидрирование карбонильной группы кетонов и альдегидов является одним из основных способов промышленного получения вторичных и первичных спиртов, например, 1-фенилэтанола из метилфенилкетона, 2-пропанола из ацетона, первичных спиртов в рамках процесса оксосинтеза. Несмотря на легко достижимую в лабораторных условиях высокую селективность гидрирования, в промышленном реакторе невозможно исключить протекание реакции внутримолекулярной дегидратации целевого продукта, вследствие чего в системе, появляется некоторое количество конденсированной воды. Известно, что широко используемые в качестве носителя низкотемпературные модификации оксида алюминия (ОА), контактируя с конденсированной водой уже при относительно невысоких температурах (ниже 200°С) способны гидратироваться с образованием бемита. Установлено, что образование новой фазы сопровождается значительным изменением текстуры исходного оксида в результате трансформации мезопор [1]; наличие каталитически активного компонента не препятствует гидратации оксида алюминия [2]; гидратация носителя сопровождается снижением гидрирующей активности контакта [3].

Проведенные нами на модельной системе (алкилбензол – вода) эксперименты подтвердили протекание реакции гидратации $\gamma$- и $\chi$-оксидов алюминия в диапазоне температур 130 – 190°С как в составе образцов российских коммерческих гранулированных ОА, так и в составе синтезированных на их основе медных катализаторов. Для решения проблемы гидротермальной «нестабильности» носителя нами использован подход, заключающийся в предварительной обработке гранул ОА в водных системах при повышенных температурах и давлениях. Применительно к промышленной технологии синтеза носителя путем гидротермальной обработки (ГТО) ОА в реакторе периодического действия, нами исследовано влияние температуры, давления, массового избытка воды к ОА и времени обработки. В качестве условий ГТО ОА, приемлемых для промышленной реализации, мы предлагаем: изотермический режим работы реактора при рабочей температуре 190°С, рабочее давление равное давлению насыщенных паров воды при рабочей температуре, массовый избыток воды к ОА равный 2 : 1, время обработки ~ 9 часов.

На базе бемитного носителя нами синтезирована серия лабораторных образцов катализаторов на основе меди, исследованы их физико-химические свойства, установлены кинетические закономерности реакции жидкофазного гидрирования кетонов различного строения (метилфенилкетон, циклогексанон, ацетон) в реакторе смешения периодического действия. Основные текстурные характеристики катализатора (метод низкотемпературной адсорбции - десорбции азота): $S_{БЕТ} \sim 30$ м$^2$/г, $V_{пор} \sim 0{,}15$ см$^3$/г (по азоту, $P/P_0 = 0{,}9900$), средний

диаметр пор $d_{ср}$ ~ 18 нм, полимодальное распределение мезопор по размерам. Удельный вклад мезопор в объем пор и удельную поверхность катализатора показан в табл.1.

Таблица 1- Распределение объема и поверхности мезопор по диаметрам пор (метод БДХ, десорбционная ветвь изотермы)

| Диапазон диаметров пор, нм | Доля объема мезопор, % | Доля удельной поверхности, % |
|---|---|---|
| 2 - 5 | 7,6 | 28,3 |
| 5 - 10 | 13,2 | 24,7 |
| 10 - 20 | 41,4 | 34,5 |
| свыше 20 | 37,7 | 12,5 |

В целом текстурные характеристики нового катализатора соизмеримы с текстурными характеристиками коммерческих образцов отечественных катализаторов Ренея (скелетный медный типа НТК-11 и скелетный алюмо-никель-титановый, ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР», г. Новомосковск Тульской обл.). Количественный анализ интегрального и дифференциального (по сечению гранулы) содержания меди в образцах катализатора позволяет отнести синтезированный нами катализатор к комбинированному типу распределения активного компонента: однородное (uniform) + поверхностное (egg-shell). Оценочно, содержание меди в приповерхностном слое катализатора составляет 25-50 % от ее общего количества. Способ получения бемитного носителя и медного катализатора на его основе защищен патентом РФ [4]. Исследование возможностей ГТО применительно к носителям на основе ОА продолжено в направлении синтеза носителей, смешанного (промежуточного) фазового состава в ряду исходный ОА – бемит. Варьированием температуры ГТО подобраны условия, позволяющие регулировать мезопористую структуру носителя таким образом, что величина удельной поверхности является линейной функцией от времени обработки со скоростью изменения 3,3 и 0,9 $м^2$/час в диапазонах поверхностей 140 – 60 $м^2$/г и 55 – 35 $м^2$/г соответственно.

Тонкое регулирование удельной поверхности носителя может представлять интерес при синтезе катализаторов жидкофазного и газофазного гидрирования непредельных углеводородов. Так, поверхность широко применяемых в этих процессах катализаторов серии G (OleMax) производства SUD CHEMIE (CLARIANT) в зависимости от назначения может варьироваться в диапазонах 20 – 50, 30 – 50, 50 – 100 $м^2$/г.

**Благодарности:** Работа выполнена в рамках научного проекта «Катализ в нефтехимии и нефтегазохимии», государственное задание № 075-00315-20-01

**Литература:**

[1] A. Stanislaus, K. Al-Dolama, M. Absi-Halabi. // J. Mol. Catal. A: Chem, 181, № 1-2, 33-39 (2002)
[2] R.M. Ravenelle, J.R. Copeland, W.G. Kim, J.C. Crittenden, C. Sievers, ACS Catalysis, 1, № 5, 552-561 (2011)
[3] H. Li, Y. Xu, C. Gao, Y. Zhao. // Catalysis Today, 158, № 3-4, 475-480 (2010).
[4] Патент RU 2705589 (2019). Опаркин А. В., Каралин Э. А., Мирошкин Н.П., Елиманова Г. Г., Харлампиди Х.Э.

# ЗД-II-58
# Особенности образования легких олефинов на каталитических системах состава $CeVO_3$ и $CeVO_4$

Маркова Е.Б., Чередниченко А.Г., Шешко Т.Ф., Ковтун С.О., Супина А.Д.
*Российский университет дружбы народов, Москва, 117198 Россия*
*ebmarkova@gmail.com*

Важнейшей задачей современной технологии является создание и внедрение в производство технологических процессов. Особенно остро стоит проблема с попутным нефтяным газом (ПНГ). Решение этих задач требует использования новейших технологий нефте- и газопереработки. Ряд исследований [1] показал, что соединения, содержащие ванадий, могут катализировать процессы дегидрирования легких углеводородов и продлевать срок их службы. Поэтому создание каталитических систем, содержащих как ванадий, так и редкоземельные элементы, является весьма перспективным. Наибольшую активность таким катализаторам придают редкоземельные элементы – лантан, празеодим, самарий [2].

Объектом изучения нашего исследования являются ванадиты и ванадаты редкоземельных элементов состава $CeVO_3$ и $CeVO_4$. Установлено, что ортованадаты образуются путем твердофазного высокотемпературного взаимодействия стехиометрических количеств $V_2O_5$ и оксида церия по реакции: $V_2O_5 + Ce_2O_3 = 2\ CeVO_4$

Было показано, что превращение пропана начинается при температуре 773К, при 873К конверсия составляла всего 2%, которая при дальнейшем повышении температуры до 923К увеличивается до 21%, а основными продуктами являлись метан и этан (табл. 1).

Таблица 1. Результаты крекинга пропана

| Катализатор | T, K | α, % | w($C_2H_4$), мкМоль/г·с | S($C_2H_4$), % |
|---|---|---|---|---|
| термокрекинг | 773 | 0,7 | 0,02 | 5,88 |
| | 873 | 1,7 | 0,17 | 19,65 |
| | 973 | 3,1 | 0,22 | 13,96 |
| $CeVO_3$ | 773 | 0,6 | 54,95 | 46,41 |
| | 873 | 36,3 | 1786,88 | 40,35 |
| | 973 | 92,8 | 2692,04 | 70,05 |
| $CeVO_4$ | 773 | 0,9 | 6,91 | 4,75 |
| | 873 | 19,2 | 786,22 | 32,59 |
| | 973 | 86,5 | 2376,62 | 42,09 |

Таким образом, в условиях некаталитического термокрекинга процесс дегидрирования пропана не протекает. В присутствии $CeVO_3$ и $CeVO_4$ наблюдается значительное увеличение конверсии пропана, которая достигает 50% уже при температуре 923К. Помимо смещения степени полупревращения в область более низких температур, изменяется и селективность в отношении олефинов по сравнению с термокрекингом (табл. 1). При температуре 973К в

присутствии $CeVO_3$ протекает в основном крекинг пропана с образованием этилена (селективность 70%). Дальнейшее повышение температуры приводит к незначительному увеличению селективности в отношении этилена до 72%. Селективность в отношении пропилена во всем изученном интервале температур не превышает 8%. $CeVO_3$ с перовскитоподобной структурой хорошо катализирует процесс крекинга пропана с образованием этилена, дегидрирование в присутствии этого катализатора протекает слабо.

Исследование стабильности работы катализаторов (рис. 1) показало, что как $CeVO_4$ так и CeVO3 сохраняет высокую каталитическую активность в течение 30 часов, при этом конверсия пропана составляла от 90% до 70%.

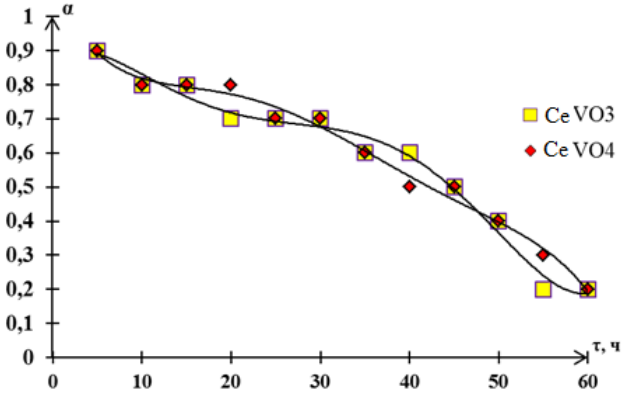



*Рис. 1. Стабильность работы катализатора при минимальной температуре максимальной конверсии пропана*

После 40 часов работы конверсия пропана дезактивация наблюдается значительно быстрее. При этом скорость дезактивации для $CeVO_4$ и для $CeVO_3$ сопоставимы. Данные результаты хорошо согласуются с данными по селективности образования продуктов. И $CeVO_4$ и $CeVO_3$ одинаково катализирует процесс дегидрирования вследствие чего реакционная смесь содержит водород, который в определенной мере предотвращает процесс образования продуктов уплотнения на поверхности катализатора, которые в свою очередь приводят к потере каталитической активности.

**Благодарности:** Публикация выполнена при поддержке Программы стратегического академического лидерства РУДН

**Литература:**

[1] E. B. Markova, A. S. Lyadov, and V. V. Kurilkin // Russian Journal of Physical Chemistry A, 2016, Vol. 90, No. 9, pp. 1754–1759

[2] Markova E.B., Kurilkin V.V., Safir R.E., Cherednichenko A.G., Sheshko T.F., Khozina E.V.. // Arabian Journal for Science and Engineering, 2021, 46(1), pp. 213–223

# ЗД-II-59
# Свойства сложных оксидов $AB'_xFe_{1-x}O_3$ (A=Ln, B'=Co, Mn, Ni) в процессах конверсии природных газов в легкие олефины

Шешко Т.Ф.[1], Крючкова Т.А.[1], Маркова Е.Б.[1], Зверева И.А.[2], Яфарова Л.В.[2], Серов Ю.М.[1], Чередниченко А.Г.[1]

*1 – Российский университет дружбы народов, Москва, Россия*

*2 – Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*

*sheshko_tf@pfur.ru*

Легкие олефины (этилен, пропилен) являются ценными полупродуктами, использующимися в промышленности для производства полимеров и других ценных продуктов органического синтеза. Ограниченность запасов нефти (основное сырье) лимитирует возможности по увеличению роста объема производства легких олефинов, рыночный спрос на которые демонстрирует твердую тенденцию к росту. В связи с этим актуальной проблемой является расширение сырьевой базы для получения легких олефинов, в первую очередь — использование в качестве сырья природного газа. А создание эффективных катализаторов с контролируемой селективностью или прогнозируемым распределением продуктов является приоритетным.

В данной работе синтезированы и исследованы каталитические системы на основе перовскитоподобных сложных оксидов $AB'_xFe_{1-x}O_3$ (A=Ln, B'=Co, Mn, Ni; x = 0; 0.2; 0.5; 0.8; 1) для процессов конверсии природных газов в легкие олефины (углекислотной конверсии метана и гидрирования оксидов углерода). Образцы охарактеризованы методами рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализа, рентгенофотоэлектронной и Мёссбауэровской спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, термогравиметрического анализа, температурно-программируемого восстановления и др.

Все исследованные сложные оксиды однофазны и имеют орторомбическую структуру перовскита. Для частично замещенных в В-позиции образцов наблюдается небольшое смещение параметров в область больших углов, что связано с искажением кристаллической решетки. Оксиды, синтезированные по керамической технологии, находятся в микрокристаллическом состоянии со средним размером кристаллитов 10 мкм, имеют шероховатую поверхность и форму, близкую к сферической. В случае оксидов, полученных золь-гель синтезом, частицы анизотропны, правильной вытянутой формы, с пористой структурой, длина кристаллитов составляет 100 – 200 нм с диаметром около 50 нм.

Исследование методом Мёссбауэровской спектроскопии сложных ферритов, полученных золь – гель технологией, позволило выявить в образцах атомы железа в состоянии $Fe^{3+}$, в двух полях различной симметрии. Согласно данным РФЭС для марганец- и кобальт-замещенных образцов, атомы марганца и кобальта находятся в гетеровалентном состоянии: $Mn^{3+}$ и $Mn^{4+}$ и $Co^{2+}$ и $Co^{3+}$, соответственно. На обзорных РФЭ-спектрах образцов наблюдались пики O1s на уровне 528-532 эВ, характерные для решеточного и поверхностного кислорода. Для манганитов, гетеровалентное состояние обуславливает появление «дырок» в структуре. Для Co-содержащих образцов – кислородных вакансий, а наличие поверхностных форм

кислорода – к изменению длин связей Me – O – Me, то есть и к искажению структуры перовскита.

Исследование каталитической активности проводилось в проточной установке при атмосферном давлении в интервале температур 300 - 1223 К и объемных скоростях реакционной смеси 0,5-1,0 л/ч. Анализ реактантов осуществлялся хроматографически.

Установлена корреляция между природой элемента в катионной подрешетке (А-позиция) и каталитическими характеристиками перовскита: скорости образования водорода и CO в углекислотной конверсии метана «сводятся» к максимуму на феррите, содержащем в своем составе гадолиний, то есть наблюдалось наличие «гадолиниевого угла», что связывается с особенностями изменения электронной конфигурации в ряду лантаноидов. В тоже время, каталитические характеристики образцов при гидрировании монооксида углерода мало зависели от природы элемента в А-позиции структуры перовскита. Установлено влияние природы В-элемента на каталитическую активность, особенности протекания реакций и процессы формирования поверхностного углерода. При проведении реакции УКМ**,** каталитическая активность увеличилась в ряду: $GdMnO_3$ < $GdFeO_3$ < $GdCoO_3$ ≅ $GdNiO_3$. Для последних при T = 1223 К конверсия метана и диоксида углерода достигали 99% и 96% соответственно, селективность по водороду составляла 79%, а соотношение синтез-газа было близким к стехиометрическому. В реакциях гидрирования оксидов углерода удельная каталитическая активность (скорость образования продуктов) увеличивалась в ряду $GdMnO_3$ < $GdFeO_3$ < $GdCoO_3$, а селективность по олефинам – в обратной последовательности: $GdCoO_3$ < $GdFeO_3$ < $GdMnO_3$. Различия в каталитической активности, вероятно, связаны с подвижностью кислорода в структуре перовскита: предполагается, что нестехиометрия кислорода зависит от размера кристаллографического радиуса иона металла, введенного в В-позицию сложных оксидов и наличие кислородных вакансий в $GdCoO_{3-\delta}$ благоприятно для получения синтез-газа. В случае частичного замещения для марганец-содержащих образцов, наблюдалось ингибирование процесса по сравнению с исходным ферритом, а замена железа на кобальт или никель приводила к росту активности, несмотря на наибольший дисбаланс по углероду, что обусловлено легкостью протекания диссоциации метана на кобальте или никеле. На основании физико-химических, каталитических и адсорбционных данных установлено, что образование карбонатных комплексов протекает на центрах А-типа, а за формирование водорода и CHx-радикалов отвечают атомы переходного металла в В-позиции структуры перовскита.

**Благодарности:** Публикация выполнена при поддержке Программы стратегического академического лидерства РУДН. Работа выполнена при поддержке стипендии Президента Российской Федерации (№ СП-686.2021.1).

# ЗД-II-60
# Окисление изобутановой фракции как возможный способ получения высокооктановых компонентов

Иванов Д.П., Пирютко Л.В., Дубков К.А., Харитонов А.С.
*Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*
*divan@catalysis.ru*

Увеличение глубины переработки нефти приводит к существенному росту производства углеводородных газов (УГ). Значительную долю в составе УГ составляют фракции н-бутана и изобутана, которые в настоящее время в основном используются в качестве недорогих топливных газов [1]. Применение бутана и изобутана в нефтехимическом синтезе является более эффективным способом их использования. Одним из перспективных направлений, например, является изомеризация бутана в изобутан с последующим получением из него *трет*-бутилового спирта (ТБС) путем окисления изобутана кислородом. ТБС в свою очередь может использоваться в качестве высокооктанового компонента вместо МТБЭ, запрет на применение которого по экологическим причинам введен во многих странах.

Источником изобутана на современных НПЗ является установка газофракционирования. Полное разделение бутана и изобутана требует существенных затрат. Поэтому с экономической точки зрения интерес представляет окисление изобутановой фракции без выделения н-бутана. В данной работе проведено такое исследование и дана оценка перспектив использования продукта окисления промышленной изобутановой фракции в качестве компонента автомобильных бензинов.

Для того чтобы оценить влияние бутана на процесс окисления изобутана были выполнены сравнительные эксперименты по окислению изобутановой фракции (93.3 % изобутана 5.9% н-бутана, 0.8% пропана) и чистого изобутана (99.7 %). Эксперименты проводились в пассивированном пирофосфатом натрия статическом реакторе объемом 100 мл ($V_{изобутана}$ = 70 мл и 30 % кислорода) в течение 8 ч при температуре 130 $^0$C и давлении 46 атм. В таблице 1 представлена сравнительная характеристика процесса окисления чистого изобутана (опыт 1) и изобутановой фракции (опыт 2). В случае окисления чистого изобутана, помимо основных продуктов (*трет*-бутилгидропероксида (ТБГП) и ТБС), в реакционной смеси также присутствуют побочные продукты, в частности, ацетон, метанол, изобутанол, которые образуются в соответствии с известным механизмом реакции окисления изобутана [2]. При окислении же изобутановой фракции дополнительно образуются уксусная кислота и метилэтилкетон (МЭК) - продукты окисления примесного н-бутана [3]. Видно, что присутствие в изобутановой фракции н-бутана и пропана не оказывает существенного влияния на показатели процесса. Суммарная производительность по ТБС и ТБГП в случае изобутана составляет 10.2 г/л·ч, а в случае промышленной изобутановой фракции - 9.7 г/л·ч. При этом основным продуктом реакции является ТБГП. Селективность образования ТБГП и ТБС при окислении чистого изобутана соответственно составляет 70.1 и 26.4%, а в случае изобутановой фракции 69.6 и 24.4%.

*Таблица 1.* Показатели реакции окисления изобутана и изобутановой фракции

| Показатель | Опыт | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | №1 | №2 | №3 | №4 | №5 |
| Температура реакции, $^0$C | 130 | 130 | 130 | 140 | 140 |
| Производительность по ТБС и ТБГП, $г_{пр}$ /л ч | 10.2 | 9.7 | 20.3 | 35.6 | 43.2 |
| Конверсия изобутана, % | 16.2 | 17.0 | 37.1 | 55.1 | 69.0 |
| Конверсия кислорода, % | 72.3 | 68.8 | 87.0 | 93.4 | 98.9 |
| Компонент смеси | Селективность, % | | | | |
| ТБГП | 70.1 | 69.6 | 31.0 | 15.8 | 1.0 |
| ТБС | 26.4 | 24.4 | 58.0 | 68.5 | 64.1 |
| $CO_x$ | 0.3 | 0.3 | 0.6 | 1.4 | 6.0 |
| кислоты | 0.5 | 1.3 | 2.3 | 2.9 | 3.8 |
| перекиси | 0.2 | 1.3 | 1.0 | 0.8 | 0.3 |
| спирты | 1.5 | 1.2 | 1.2 | 1.1. | 2.3 |
| кетоны | 1.0 | 1.9 | 5.4 | 8.8 | 20.2 |
| эфиры | 0 | 0 | 0.5 | 0.7 | 2.3 |

Повышение селективности окисления изобутана в ТБС можно достичь, проводя реакцию без пассивации поверхности реактора (опыт 3) и при более высокой температуре (опыт 4). Видно, что в опыте 3 помимо изменения направления превращения изобутановой фракции наблюдается 2-кратный рост скорости реакции. Суммарная селективность образования побочных продуктов возрастает с 6.0 до 11.0%. Увеличение температуры реакции приводит к еще более существенному росту производительности ТБС и ТБГП (до 35.6 г/л·ч) и уменьшению селективности по ТБГП до 15.8 %. Добавление гетерогенного катализатора $Cu/SiO_2$ (опыт 5) ведет к увеличению скорости окисления изобутановой фракции - конверсия изобутана увеличивается с 55 до 69%. При этом по сравнению с опытом без катализатора происходит снижение селективности по ТБГП с 16 до 1%, увеличение селективности образования кислот в 1.3 раза, кетонов и эфиров, соответственно, в 2,3 и 3.9 раза.

Присутствие кислот, сложных эфиров и перекисных соединений (до 12.4 масс. %) в продукте окисления изобутана делает невозможным его использование в качестве высокооктанового компонента без предварительной очистки. В тоже время, после отделения нежелательных примесей, полученная смесь спиртов и кетонов имеет ожидаемое октановое число 111 ед. ИОЧ, что сопоставимо с МТБЭ. Кроме того, по сравнению с МТБЭ, высокооктановый продукт на основе ТБС имеет более низкую летучесть, что особенно важно для стабильности антидетонационных свойств бензинов в летнее время.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390055-8)

**Литература:**

[1] Харитонов А.С., Колтунов К.Ю., Соболев В.И., Чумаченко В.А., Носков А.С., Кузнецов С.Е. // Катализ в промышленности. 2017. №6. С.465-468.

[2] Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М. Наука. 1965

[3] Albonetti S., Cavani F., Trifiro F. // Catal. Rev. 1996. V. 38. P. 413-438.

## ЗД-III-1
## Синтез Ni-Ru-содержащих композитных катализаторов для паровой конверсии этанола

Арапова М.В.[1], Наурзкулова С.М.[2], Садыков В.А.[1], Массалимова Б.К.[2]
*1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*
*2 – Таразский региональный университет имени М.Х. Дулати, Тараз, Казахстан*
*arapova@catalysis.ru*

Перспективная технология электрохимических генераторов на основе твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) с внутренним или внешним риформингом топлива сочетает экологичность, мобильность и высокий КПД преобразования химической энергии в электрическую с универсальностью источников топлива, благодаря чему такие устройства могут успешно обеспечивать риформинг углеродсодержащих топлив, в том числе биовозобновляемого этанола [1]. Поскольку катализатор внутреннего риформинга в ТОТЭ представляет собой многофункциональный слой, нанесенный на анод, он должен удовлетворять многим требованиям: активности в реакции паровой конверсии оксигенатов (разрыв связей C-C и C-H), термохимической стабильности (устойчивость к спеканию и зауглероживанию), совместимости с анодными слоями (устойчивость к расслоению и растрескиванию), ионной проводимостью [2]. В качестве таких материалов перспективными представляются Ni-содержащие композиты на основе двух компонентов: сложных оксидов церия-циркония со структурой флюорита и оксидов редкоземельных и переходных элементов со структурой перовскита [3]. На сегодняшний день, синтез таких композитов с оптимальными характеристиками является актуальной задачей водородной энергетики.

В данной работе оксидные материалы с брутто-формулой [$Pr_{0.15}Sm_{0.15}Ce_{0.35}Zr_{0.35}O_2$+$LaMn_{0.45}Ni_{0.45}Ru_{0.1}O_3$] (1:1 по массе), были приготовлены тремя способами: 1) образование $LaMn_{0.45}Ni_{0.45}Ru_{0.1}O_3$ перовскита из полимерной матрицы в присутствии уже сформированного оксида со структурой флюорита, 2) ультразвуковое диспергирование исходных сложных оксидов $Pr_{0.15}Sm_{0.15}Ce_{0.35}Zr_{0.35}O_2$ и $LaMn_{0.45}Ni_{0.45}Ru_{0.1}O_3$ в изопропаноле с добавлением поверхностно-активного вещества и 3) one-pot синтез из полимера, содержащего все катионы. Образцы прокаливали при 700 °C в течение 4 часов. Изучение физико-химических свойств было проведено с использованием методов БЭТ, РФА, ПЭМ, РФЭС, температурнопрограммированного восстановления (ТПВ) $H_2$ и хемосорбции CO. Для каталитических исследований в реакции паровой конверсии этанола в проточном реакторе полученные порошки прессовали в таблетки с последующим измельчением и просеиванием до фракции размером 0,25-0,5 мм. Исследования проводили в проточном реакторе при 1 атм в температурном диапазоне 500–800°C при составе реакционной смеси 2%$C_2H_5OH$+2%$H_2O$ и времени контакта 10 мс.

Изучение структуры полученных материалов методами РФА и ПЭМ показало, что методы синтеза 1 и 2 обеспечивают образование нанокомпозитов с индивидуальными фазами перовскита $LaMn_{0.45}Ni_{0.45}Ru_{0.1}O_3$, флюорита $Pr_{0.15}Sm_{0.15}Ce_{0.35}Zr_{0.35}O_2$ и межфазными границами между ними. Образец, полученный методом one-pot (3) представляет собой смесь

индивидуальных и сложных оксидов входящих в состав катионов, при этом фазы перовскита и флюорита содержатся в незначительных количествах. Согласно данным БЭТ, удельная поверхность образцов, синтезированных методами 1 и 2, составляет ≈40 м$^2$/г. По данным ТПВ-$H_2$ и РФА, образование металлических частиц никеля и рутения в восстановительных условиях завершается при температуре 440-500 °C.

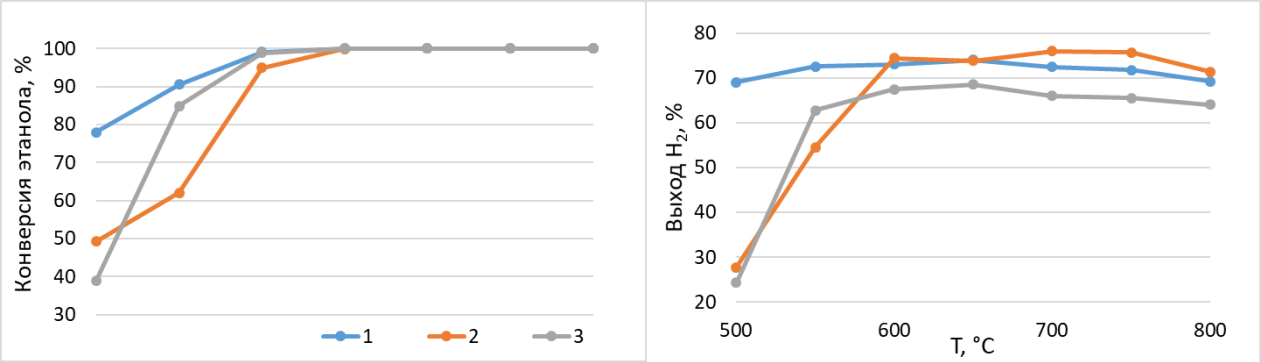



*Рис. 1. Температурная зависимость конверсии этанола и выхода водорода для образцов, полученных методами 1, 2 и 3 в реакции паровой конверсии этанола.*

Каталитические испытания полученных образцов в реакции паровой конверсии этанола показали, что они активны и устойчивы к зауглероживанию даже в промежуточном температурном диапазоне благодаря высокой реакционной способности кислорода на поверхности оксидных носителей. Для температур ниже 650°C были рассчитаны кинетические параметры реакции в приближении реакции первого порядка по этанолу с учетом удельной поверхности образцов. Минимальная энергия активации и максимальная начальная скорость, характеризующие удельную каталитическую активность, были показаны для образца, полученного методом 1, что согласуется с его структурой. При использовании этого метода синтеза композитная структура формируется таким образом, что фаза перовскита с активными компонентами (никель и рутений) распределяется в основном на поверхности оксида со структурой флюорита, что помогает избежать проблемы блокировки активного компонента в объеме оксида при сохранении композитной структуры. Это приводит к более высокой поверхностной плотности активных металлических центров, что подтверждается методом хемосорбции CO.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390007-7).

**Литература:**

[1] Wang M, Wang G, Sun Z, Zhang Y, Xu D. // Global Energy Interconnection. 2019. T.2(5). C. 436-43.
[2] Bae J, Lee S, Kim S, Oh J, Choi S, Bae M, et al. // Int J Hydrog Energy. 2016. T.41. C. 19990-20022.
[3] Liu Y, Jia L, Li J, Chi B, Pu J, Li J, Compos B Eng. 2020. T. 193. C. 108033.

## ЗД-III-2

# Фотокаталитическое пара- гидроксилирование в гомологическом ряду ароматических аминов кислородом в присутствии фталоцианинов

Бордаев Э.Б.[1], Федорова Т.М.[2], Кодряну В.А.[1], Спиридонов И.А.[1], Лукьянец Е.А.[2], Калия О.Л.[1]
*1 – РТУ МИРЭА институт ТХТ, Москва, Россия*
*2 – ФГУП "ГНЦ "НИОПИК"*
*Bordaev.ed@gmail.com*

Проблема селективного окисления органических соединений молекулярным кислородом остается в повестке дня современной химии до сих пор, несмотря на серьезные достижения биомиметики на этом направлении [1].

Причина низкой селективности радикально-цепного автоокисления лежит в принципе сохранения суммарного спина в элементарной стадии инициирования цепи. Образующиеся при этом кислород- и углерод-центрированные радикалы с неизбежностью приводят к широкому набору продуктов реакции. Обычные катализаторы этих процессов (соли и комплексы металлов с переменной валентностью) принципиально не меняют ситуацию.

Использование в качестве окислителя синглетного (возбужденного) кислорода (СК), казалось, решает проблему, однако обзор литературы показывает, что круг препаративного применения СК достаточно узок и ограничивается по существу эпоксидированием изолированных двойных связей в полициклических субстратах [2,3].

Нам еще в 2014 году впервые удалось показать [4] и доложить затем на Европейском конгрессе по катализу [5] и Роскатализе [6], что фотокаталитическое окисление анилина и его замещенных производных синглетным кислородом, образование которого из кислорода под действием света видимого диапазона сенсибилизировано фталоцианинами, с высокой селективностью приводит к соответствующим пара – аминофенолам [7,8].

В настоящем докладе мы сообщаем, что 1-аминонафталин в аналогичных условиях также подвергается селективному окислению с образованием 1-амино-4-нафтола. Так, инсоляция раствора 1-аминонафталина ($1*10^{-3}$ М) и 4,5 – октакарбоксифталоцианина Zn ($5*10^{-6}$ М) в ацетонитриле излучением 20 светодиодов (λ=664 нм) общей мощностью 4 Вт при непрерывном барботировании кислородом, комнатной температуре и атмосферном давлении приводит к образованию 1-амино-4-нафтола с выходом 90 % за 8 мин. Получены первичные кинетические данные для этого процесса (рис. 1), которые явно демонстрируют, что целевой п-аминофенол в последовательной реакции превращается в побочный продукт (им оказался п-бензохинон), что диктует специфическое технологическое оформление процесса для достижения высокой селективности.

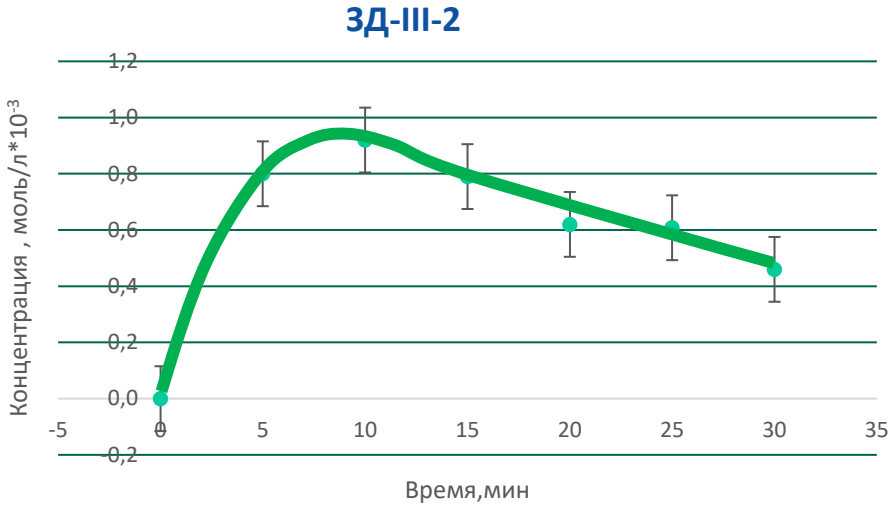



*Рис 1. Кинетическая кривая образования 1-амино-4-нафтола в процессе окисления 1 – аминонафталина синглетным кислородом*

Использование в качестве субстрата следующего бензолога – 1-аминоантрацена осложняет реакцию последовательным окислением образующегося, 1-амино-4-антрола по положениям 9,10 антраценового ядра, что является вполне типичным для реакций СК. Таким образом, основным продуктом реакции становится 1-амино-4-гидроксиантрахинон. Его лейко-основание (выход 80%) было нами идентифицировано по ВЭЖХ-МС и совпадению электронного спектра поглощения окисленной формы с описанным в литературе. Сам хинон образуется при темновом окислении лейко-основания.

**Благодарности:** Бруку Л.Г. – за полезные дискуссии и Сольеву П.Н. –за проведённый анализ ВЭЖХ-МС с электроспрей ионизацией.

**Литература:**

[1] Kolgiri, Somnath // IJETAE.2016. 6. 63-72.
[2] M.C. DeRosa, R.J. Crutchley // Coordination Chemistry Reviews 233/234 (2002) 351/371.
[3] Peter R. Ogilby. // Chem. Soc. Rev., 2010, 39, 3181–3209.
[4] Пат. РФ № 2567552; Бюл. изобрет., 2015, 31. 2. Федорова Т. М., Калия, О.Л. Лукьянец Е.А. и др.
[5] Fedorova T.M., Derkacheva V.M., Luk'yanets E.A., Kaliya O.L. // Abstract Book of 12th European Congress on Catalysis – EuropaCat-XII, Kazan, Russia, 2015, p. 1429-1430.
[6] Бутенин А. В., Лукьянец Е. А., Калия О. Л. и др. // Тез. докл. III Росс. конгресса по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Нижний Новгород, 22—26 мая 2017 г.), Новосибирск, Институт катализа СО РАН, 2017, с. 588.
[7] Kuznetsova N. A., Fedorova T.M., Solovyova L.I., Shevchenko E. N., Bordaev E. B., Bulgakov R. A., Kaliya O.L. and Luk'yanets E.A. // Макрогетероциклы/Macroheterocycles. 2018. 11(1). p. 21-28.
[8] Fedorova T. M., Derkacheva V. M., Shevchenko E. N., Luk'yanets E.A., Bordaev E. B, Kaliya O. L., // Mendeleev Communications. 2020. 30(1). p. 64-66.

# ЗД-III-3
# Кинетические закономерности деструкции родамина-В в плазменно-каталитическом реакторе

Гущин А.А., Гусев Г.И., Овчинников Н.Л., Шильке М.А.
*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
*grisha.gusev.05@mail.ru*

Органические красители широко используются в хозяйственной деятельности человека, что привело к их повсеместному распространению в окружающей среде. Практически все красители являются токсичными загрязняющими веществам из-за их устойчивости к процессам разложения, что приводит к их накоплению в водных объектах и почве [1]. В процессе их трансформации в окружающей среде они способны образовывать более токсичные соединения, негативно воздействующие на живые организмы [1]. Поэтому, в последнее время растет количество исследований, посвященных методам деструкции красителей, растворенных в воде [2]. В качестве возможного способа интенсификации процессов очистки сточных вод может быть использован диэлектрический барьерных разряд (ДБР), который нашел применение в системах защиты окружающей среды [3].

В работе приведены результаты исследований деструкции родамина-В в совмещенном плазменно-каталитическом процессе с использованием в качестве фотокатализатора $TiO_2$-пилларного монтмориллонита $TiO_2$-PMM, $TiO_2$-PAMM, $TiO_2$-PMMH *[4]*. В качестве модельного красителя был выбран родамин-В (RhB, $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$, M = 479,02 г/моль), который относится к представителям группы флуоресцентных красителей [5]. Концентрация RhB в модельном растворе составляла 40 мг/л. Описание схемы экспериментальной установки ДБР, а также этапы проведения эксперимента приведены в [4].

Объемный расход модельного раствора RhB изменялся в интервале 0.15 – 0.5 мл/с (время контакта жидкости ($\tau_k$) с зоной разряда – 0.1 - 2.4 с).

Концентрацию красителя в модельных растворах до и после обработки определяли спектрофотометрическим методом с использованием спектрофотометра Hitachi U-2001 [5]. Эффективность очистки ($\alpha$) растворов, содержащих краситель, оценивали по степени обесцвечивания модельного раствора:

$$\alpha(\%) = \frac{A_0 - A}{A} \cdot 100 ,$$

где $A_0$ и A – величина начального и конечного поглощения раствором родамина Б излучения на длине волны, соответствующей максимуму поглощения ($\lambda_{max}$ = 554 нм).

Кинетика деструкции RhB, исследовалась при обработке в плазме ДБР, а также в совмещенном плазменно-каталитическом процессе. Кинетика и эффективность деструкции RhB представлена на рис. 1. Как видно из графиков, при использовании катализаторов всегда происходит как увеличение эффективности деструкции (с 70 до 100 %), так и изменение эффективной константы скорости деструкции, которая при обработке RhB без катализатора составила 0.1893 $с^{-1}$, а при использовании $TiO_2$-PMMH – 0.6910 $с^{-1}$.

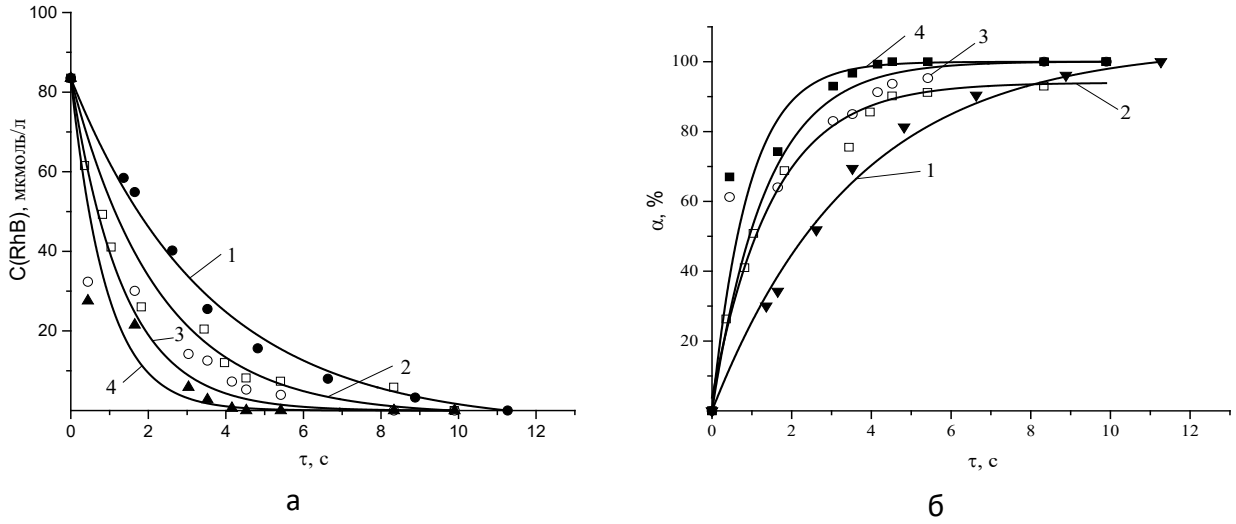



*Рис. 1. Кинетика (а) и эффективность (б) деструкции RhB: ДБР (1); ДБР в присутствии катализаторов, $TiO_2$-РММ (2), $TiO_2$-РАММ (3), $TiO_2$-РММН (4).*

Таким образом, результаты исследований показывают, что совмещённый плазменно-каталитический процесс деструкции является более эффективным, как при сравнении кинетических характеристик процесса, так и по эколого-экономическим показателям, что, вероятно, связано с синергетическим эффектом, обусловленным следующими причинами: воздействием активных частиц плазмы (электроны, атомарный кислород, ОН-радикалы, озон) на молекулы красителя, каталитическими процессами, инициируемые излучательной компонентой плазмы, а также протекающими на поверхности фотокатализатора процессами сорбции и десорбции, ускоренными ДБР.

**Благодарности:** Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР. Тема № FZZW-2020-0010».

Литература:

[1] Gita S., Hussan A., Choudhury T. G. Impact of Textile Dyes Waste on Aquatic Environments and its Treatment //Environment & Ecology. – 2017. – V. 35. – №. 3C. – P. 2349-2353.
[2] Olivier Lefebvre, Rene Moletta, Treatment of organic pollution in industrial saline wastewater: a literature review, Water Res. 40 (2006) 3671-3682.
[3] Gushchin A. A. et al. Removal of Oil Products from Water Using a Combined Process of Sorption and Plasma Exposure to DBD //Plasma Chemistry and Plasma Processing. – 2018. – V. 38. № 5. P. 1021-1033.
[4] Butman, M. F., Gushchin, A. A., Ovchinnikov, N. L., Gusev, G. I., Zinenko, N. V., Karamysheva, S. P., & Krämer, K. W. Synergistic Effect of Dielectric Barrier Discharge Plasma and TiO2-Pillared Montmorillonite on the Degradation of Rhodamine B in an Aqueous Solution //Catalysts. (2020) 10(4), 359.
[5] Гордон П., Грегори П. Органическая химия красителей: перевод с английского. — Москва: Мир, 1987. — С. 24, 105, 274.

# ЗД-III-4
# Конверсия синтез-газа на $LaCo_xCu_{1-x}O_3$/KIT-6, промотированном Ag

Докучиц Е.В., Минюкова Т.П.
*Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*
*oschtan@catalysis.ru*

Конверсия синтез-газа, получаемого путем газификации биомассы и углекислотной конверсии легких углеводородов, позволяет синтезировать ценные химические продукты (линейные парафины, спирты, эфиры и др.). Это процесс зеленой химии, который обеспечивает углеродную нейтральность. Синтез высших спиртов является одними из наиболее перспективных процессов. Высшие спирты могут применяться как в качестве высокооктанового экологически чистого топлива для двигателей внутреннего сгорания и топливных элементов, так и в органическом синтезе.

Наиболее эффективными в конверсии синтез-газа являются кобальтсодержащие оксидные катализаторы. В работе рассмотрено влияние модифицирования серебром на каталитические свойства кобальтсодержащих катализаторов на основе перовскитов состава $LaCo_xCu_{1-x}O_3$/KIT-6, полученных цитратным методом [1] с последующей пропиткой нитратом серебра, и $La_{0.9}Ag_{0.1}CoO_{3-\delta}$, полученного совместным осаждением в мягких гидротермальных условиях [2]. Для получения образцов с развитой удельной поверхностью применялся мезопористый кремнезём KIT-6. Ранее было показано, что в конверсии синтез-газа катализаторы на основе $LaCo_{0.7}Cu_{0.3}O_3$ обладают высокой селективностью по высшим спиртам [3].

Перед испытаниями в конверсии синтез-газа исследуемые образцы требуют восстановительной активации. Температура активации зависит от состава и изменяется в пределах от 300 до 520°C. В связи с более низкой температурой восстановления серебра, примесь его металлической фазы, согласно данным РФА, присутствует в составе образца $La_{0.9}Ag_{0.1}CoO_{3-\delta}$ и, следует ожидать, образуется при восстановлении модифицированных образцов $LaCo_xCu_{1-x}O_3$/KIT-6. В системе Ag-Co растворяется до 1% ат. серебра, в Ag-Cu - до 17% ат. серебра. Более низкое поверхностное натяжение серебра [4] позволяет ожидать обогащения серебром поверхности образующихся при восстановлении наночастиц Co и сплава Co-Cu, что будет влиять на их каталитические свойства.

Каталитические свойства исследовали на лабораторной установке с проточным реактором при давлении 2 МПа. Активацию проводили в водородсодержащей смеси. Сравнение каталитических свойств проводили при близкой степени превращения 0.15-0.30. Общее время проведения каталитической реакции около 17 часов. Результаты сравнения каталитических свойств полученных образцов показывают слабое влияние серебра на общую активность и селективность по лёгким углеводородам. Модифицирование серебром заметно повышает селективность по высшим спиртам (образцы **1/2** и **3/4**), несколько ухудшая параметр распределения Андерсона-Шульца-Флори. При этом селективность по высшим углеводородам снижается с одновременным ростом параметра распределения продуктов α. Сравнение каталитических свойств модифицированных серебром образцов **2**, **4** и **5** указывает

на большую перспективность образцов состава $La_xAg_{1-x}CoO_{3-\delta}$/KIT-6 в синтезе высших спиртов, несмотря на более привлекательную температуру восстановления кобальт-медьсодержащих образцов.

*Таблица 1. Результаты каталитических испытаний в конверсии синтез-газа. Условия испытаний: 2 МПа, 240°C, реакционная смесь $H_2/CO/N_2$ = 6/3/1. Обозначения: $S_{уд}$ – удельная поверхность образца ($м^2/г$), $T_{акт}$ – температура активации в водороде, $X_{CO}$ – степень превращения CO, S – селективность (%), α – параметр распределения Андерсона-Шульца-Флори, Y – выход ($мг/г_{кат}×ч$).*

| # | Образец | $S_{уд}$ | $T_{акт}$, °C | GHSV, $h^{-1}$ | $X_{CO}$ | $S_{CO_2}$ | $S_{CH_4}$ | $S_{C_{2+}}$ | ROH, $C_{1-6}$ | | | RH, $C_{9-16}$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | | | S | α | Y | α | S | Y |
| **1** | $LaCoO_3$/KIT-6 | 117 | 500 | 2350 | 22 | 0 | 19 | 15 | 6 | 0.41 | 9 | 0.82 | 61 | 52 |
| **2** | $LaAg_{0.04}CoO_{3+\delta}$/KIT-6 | | | 2480 | 25 | 0 | 17 | 12 | 13 | 0.39 | 25 | 0.87 | 58 | 64 |
| **3** | $LaCo_{0.7}Cu_{0.3}O_{3-\delta}$/KIT-6 | 193 | 330 | 1200 | 14 | 0 | 21 | 16 | 49 | 0.42 | 22 | 0.75 | 14 | 4 |
| **4** | $LaAg_{0.04}Co_{0.7}Cu_{0.3}O_{3-\delta}$/KIT-6 | | | 940 | 15 | 0 | 21 | 13 | 62 | 0.39 | 24 | 0.78 | 4 | 1 |
| **5** | $La_{0.9}Ag_{0.1}CoO_{3-\delta}$ | 12 | 500 | 900 | 36 | 7.3 | 31 | 26 | 43 | 0.43 | 23 | 0.83 | < 1 | - |

Дальнейшая оптимизация соотношения компонентов кобальтсодержащих перовскитов, модифицированных серебром, выглядит весьма перспективной.

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

**Литература:**

[1] Dokuchits E. V., Larina T. V., Gerasimov E. Yu., Pochtar A. A., Minyukova T. P. // Applied Catalysis A: General. 2020, V. 608, 117834.
[2] Докучиц Е. В., Тафилевич А. Н., Штерцер Н. В., Минюкова Т. П. // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. 2019, Т. 12, 2, С. 177-187.
[3] Wang Z., Kumar N., Spivey J. J. // Journal of Catalysis. 2016, V. 339, P. 1-8.
[4] Юров В. М., Лауринас В. Ч., Гученко С. А., Завацкая О. Н. // Успехи современного естествознания. 2012, Т. 7, С. 88-93.

## ЗД-III-5
## Однореакторная трансформация спиртов в условиях электрокатализа

Кашпарова В.П.[1], Шубина Е.Н.[2], Смирнова Н.В.[1], Жукова И.Ю.[2]
*1 – Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, Новочеркасск, Россия*
*2 – Донской государственный технический университет, Ростов-на-Дону, Россия*
*kashparova2013@mail.ru*

Нитроксильные радикалы (НР) ряда 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила (ТЕМРО) находят широкое применение в качестве реагентов и/или катализаторов в различных процессах, в том числе окисления органических соединений [1,2]. Успех использования НР обусловлен их окислительно-восстановительными свойствами. Известно, что НР подвергаются обратимому одноэлектронному окислению до соответствующих оксоаммониевых катионов (ОК), которые являются эффективными окислителями (0,7–0,8 В отн. н.в.э.) [2].

Электрохимическое окисление (ЭХО) НР ряда ТЕМРО до ОК обеспечивает основу для опосредованных электрохимических процессов селективного окисления органических молекул. В этом случае НР выступает в роли медиатора. Последние широко используются в электроорганическом синтезе, что является прекрасным дополнением к методам прямого электролиза. Во многих случаях методы опосредованного электролиза даже более привлекательны с экономической и синтетической точки зрения, чем прямое электроокисление [1-4]. Превращения с использованием медиаторных систем открывают доступ к новым структурам благодаря уникальной реакционной способности и селективному действию электрогенерируемых медиаторов. Превращение органических соединений, в том числе спиртов, с молекулярной точностью является давней проблемой органического синтеза. Один из наиболее важных подходов к управлению селективностью трансформации спиртов основан на разработке и использовании каталитических систем направляющих реакцию по пути образования альдегидов, кетонов, кислот, эфиров, амидов и др. продуктов [1-3].

Ранее нами была разработана и подробно изучена окислительная каталитическая система НР/$I_2$, которая позволила селективно с высоким выходом превратить различные спирты (в том числе ароматические и гетероциклические) в соответствующие альдегиды и кетоны [4]. Однако недостатком разработанного способа химического окисления является использование в качестве первичного окислителя йода в 1,5-2-х кратном избытке по отношению к субстрату. Данного недостатка лишен электрохимический вариант подобной каталитической системы. Для трансформации спиртов мы предложили двухмедиаторную каталитическую систему 4-ацетиламино-2,2,6,6-ТЕМРО/KI, которая позволяет селективно превращать спирты различных рядов в карбонильные соединения и/или карбоновые кислоты и их функциональные производные.

Мы также изучили влияние на скорость и направление непрямого ЭХО спиртов (алифатических, циклических, ароматических) добавки пиридиновых оснований (пиридин, 2,6-лутидин, коллидин) к разработанной каталитической системе (схема 1). Исследования

показали промотирующее действие пиридиновых оснований на окисление спиртов, так как введение их в электролит в количестве 10 мол.% позволило повысить скорость процесса и, следовательно, выход по току практически в два раза по сравнению с экспериментами без оснований и получить целевые продукты с выходом по веществу 70-95 %.

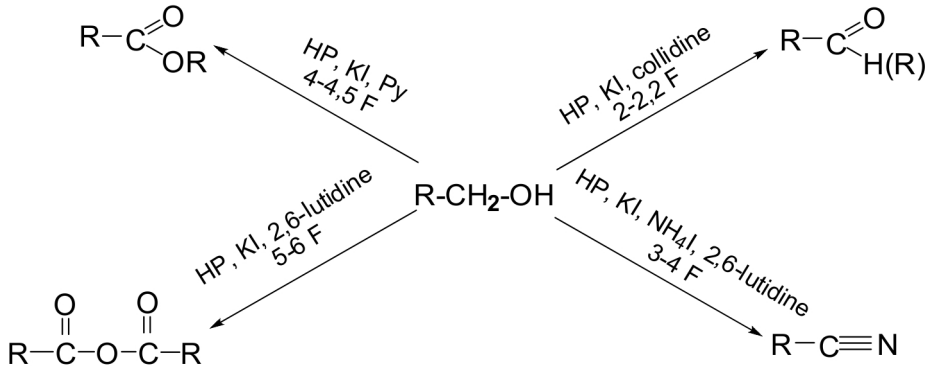



*Схема 1. Электрокаталитическая трансформация спиртов по типу «in one pot»*

Промотирующее действие пиридина (Py) или других пиридиновых оснований заключается в образовании промежуточного комплекса между основанием, ОК и спиртом, что способствует быстрому переносу протона от спирта на пиридиновое основание и гидрид-иона на ОК. Добавка Py направляет реакцию в сторону образования сложного эфира, а в присутствии 2,6-лутидина и коллидина основными продуктами являются карбонильные соединения после пропускания 2-2,2 F/моль, ангидриды соответствующих кислот в результате пропускания 5-6 F/моль. Следует отметить, что наличие в электролите солей аммония в качестве источника азота позволило получить соответствующие нитрилы через 3-4 F/моль.

Таким образом, нами разработана универсальная электрокаталитическая система для однореакторного превращения спиртов в карбонильные соединения и функциональные производные карбоновых кислот.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (Проект 21-13-00177).

**Литература:**

[1] Sheldon R. A. //Catalysis Today. 2015. T. 247. P. 4-13.
[2] Nutting J. E., Rafiee M., Stahl Sh. S. // Chemical reviews. 2018. 118.9. P. 4834-4885.
[3] Ciriminna R., Ghahremani M., Karimi B., Pagliaro M. //Chemistry Open. 2017. V.6. N 1. P. 5-10.
[4] Kashparova V.P., Klushin V.A., Zhukova I.Yu., Kashparov I.S., Leontyeva D.V., Il'chibaeva I.B., Smirnova N.V., Kagan E.Sh., Chernyshev V.M. // Tetrahedron Letters. 2017. V. 58. P. 3517–3521.

## ЗД-III-6
# Исследование влияния химической обработки на реакцию восстановления кислорода в модифицированном углеродном носителе

Козлова М.В.[1,2], Соловьев М.А.[1,2], Бутрим С.И.[1,2], Пушкарева И.В.[1,2], Пушкарев А.С.[1,2], Григорьев С.А.[1,2]

*1 – Национальный исследовательский университет «МЭИ», Москва, Россия*

*2 – Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия*

*kozlovamarv@mpei.ru*

Глобальное потепление стимулирует исследования в области альтернативных энергетических технологий. Топливные элементы с протонообменной мембраной (ПОМ ТЭ) привлекли к себе внимание как передовая технология для экологически чистого производства энергии, поскольку они с высокой эффективностью преобразуют химическую энергию в электричество без вредных выбросов.

Наиболее эффективным материалом катализаторов электрохимических реакций в топливном элементе, являются платина. Эффективность электрокатализатора определяется размером частиц и характером их распределения. Однако масштабное применение ПОМ ТЭ ограничивается их высокой ценой и низкой эффективностью использования платинового катализатора на единицу площади. Тем не менее, характеристики катализатора можно улучшить за счет использования носителей, в частности, на основе углеродных наноматериалов. Носитель должен обладать такими характеристиками, как: высокая электропроводность и удельная поверхность для распределения катализатора, химическая стабильность в условиях функционирования топливных элементов. Указанными свойствами обладает восстановленный оксид графена (ВОГ), однако для обеспечения равномерного покрытия его поверхности наночастицами платины и снижения эффекта рестекинга необходима его функционализация.

Модифицирование ВОГ различными гетероатомами активно используется при разработке эффективных носителей катализаторов ПОМ ТЭ. Катализаторы на основе допированных углеродных носителей обеспечивают повышенную активность, а также могут увеличить долговечность и стабильность катализатора, уменьшив загрузку Pt [1].

В данной работе исследуется применение ВОГ, модифицированного азотом химическим методом, в составе электрода ПОМ ТЭ. Показано, в частности, что допирование атомами азота способствует адсорбции молекулярного кислорода на активных центрах платины, а также наличие пиридиновых групп азота помогает уменьшить омические потери.

**Благодарность:** Работа выполнена в рамках проекта «Модифицированные углеродные наноматериалы для электродов топливных элементов с твердым полимерным электролитом» при поддержке гранта НИУ «МЭИ» на реализацию программ научных исследований «Энергетика», «Электроника, радиотехника и IT» и «Технологии индустрии 4.0 для промышленности и робототехника» в 2020-2022 гг.».

**Литература:**

[1] O. K. Alekseeva, I. V. Pushkareva, A. S. Pushkarev, V. N. Fateev, Nanotech. in Russia, 15(2020) 273-300.

# ЗД-III-7
# Гидрирование эвтектической смеси бифенила и дифенилметана на платиновых катализаторах как перспективный процесс для хранения водорода

Кондратьева В.Ю.[1], Мартыненко Е.А.[1], Веревкин С.П.[1,2]
*1 – Самарский государственный технический университет, Самара, Россия*
*2 – Университет Росток, Росток, Германия*
*Kondratiieva97@yandex.ru*

Направление водородной энергетики изучает полный жизненный цикл водорода и включает в себя его получение, хранение, транспортировку и использование. При этом самой большой проблемой является хранение водорода.

Согласно последним исследованиям [1-3], одним из самых безопасных и перспективных методов хранения водорода является использование жидких органических носителей водорода (ЖОНВ). Согласно этой концепции, молекула органического носителя, обедненная водородом, гидрируется в месте, где имеется избыток водорода, в водородонасыщенную молекулу. В таком виде носитель может храниться в течение длительного времени или транспортироваться с использованием существующей топливной инфраструктуры. Далее этот «насыщенный» водородом носитель дегидрируется в местах потребления энергии с высвобождением $H_2$ и образованием исходного органического соединения. Таким образом, цикл «аккумулирование – высвобождение

В работе [1] в качестве потенциального жидкого органического носителя была изучена эвтектическая смесь бифенила и дифенилметана (35 и 65 % масс. соответственно). Показано, что эвтектическая смесь является жидкой при температуре окружающей среды и обладает высокой ёмкостью по водороду (6,9 %масс.), что соответствует требованиям для эффективной системы хранения водорода.

Реакция гидрирования эвтектической смеси бифенила (БФ) и дифенилметана (ДФМ) является последовательной с образованием циклогексилбензола и циклогексилметилбензола в качестве промежуточных продуктов и бициклогексила и дициклогексилметилбензола в качестве конечных продуктов гидрирования (рисунок 1).

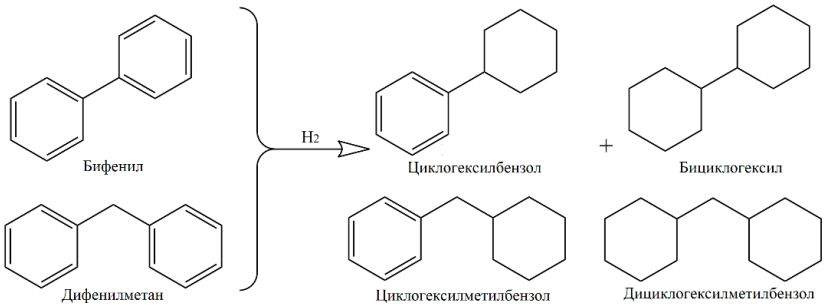



*Рис. 1. Схема гидрирования эвтектической смеси бифенила и дифенилметана*

Для исследования каталитических свойств эвтектической смеси были синтезированы платиновые катализаторы на носителях $Al_2O_3$, MCM-48 и $SiO_2$ с содержанием металла 2% масс. Образцы катализаторов исследованы методами низкотемпературной адсорбции азота, термогравиметрического анализа, температурно-программируемого восстановления и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Характеристики катализаторов представлены в таблице 1.

Таблица 1

*Текстурные характеристики катализаторов*

| | $S_{БЭТ}$, м$^2$/г | $V_P$, см$^3$/г | $D_{эф}$, нм | Размер частиц Pt, нм |
|---|---|---|---|---|
| 2Pt/γ-$Al_2O_3$ | 229 | 0.81 | 11.2 | 5.6 |
| 2Pt/MCM-48 | 1348 | 0.56 | 3.8 | 2.0 |
| 2Pt/$SiO_2$ | 320 | 0.93 | 8.4 | 3.1 |

Исследование кинетических характеристик реакций гидрирования эвтектической смеси бифенила и дифенилметана проводили на проточной каталитической установке при температурах 130-170 °С, давлении 1-4 МПа, объемной скорости подачи сырья 5-15 ч$^{-1}$ и кратности водород/сырье 500 нм$^3$/м$^3$. Перед испытаниями катализатор восстанавливали в токе водорода при 400°С в течение 2 ч.

Исследование показало, что активность катализаторов снижается в ряду 2Pt/MCM-48 > 2Pt/$Al_2O_3$ > 2Pt/$SiO_2$. Наибольшее значение константы скорости соответствует катализатору 2Pt/MCM-48 во всём интервале температур (рисунок 2).

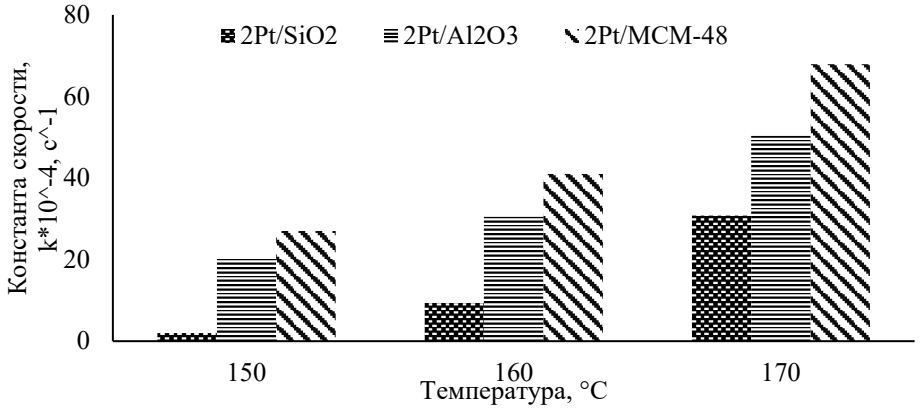



*Рис.2. Зависимость констант скорости гидрирования эвтектической смеси бифенила и дифенилметана от температуры*

Показано, что платиновые катализаторы являются активными в реакции гидрирования смеси БФ и ДФМ в рассмотренном диапазоне температур. Процесс гидрирования видимо чувствителен к размеру частиц и, следовательно, дисперсности активной фазы. Использование мезопористых структурированных силикатов в качестве носителя приводит к более однородному распределению металла на поверхности носителя, что положительно сказывается на его каталитических свойствах. На основании полученных экспериментальных данных 2Pt/MCM-48 рекомендуется для проведения дальнейших исследований процессов гидрирования/дегидрирования перспективных ЖОНВ.

**Благодарности:** работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Российской Федерации, постановление № 220, грант 14.Z50.31.0038

**Литература:**

[1] Han Dr J., Suk Jo Y. // J. Energy Technology. 2019. V7. P. 113-121
[2] Andersson J., Gronkvist S. Large-scale storage of hydrogen // Int. J. Hydrogen Energy 2019. V. 44. P. 11901–11919
[3] Кустов Л.М., Каленчук А.Н., Богдан В.И. Системы аккумулирования, хранения и выделения водорода // Успехи химии. 2020. Т. 89. № 9. С. 897–916

# ЗД-III-8
# Катализаторы гидрирования/дегидрирования для систем хранения водорода на основе жидких органических носителей

Макарян И.А., Седов И.В.
*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*
*irenmak@icp.ac.ru*

Развитие новой зарождающейся отрасли мировой энергетики – водородной энергетики тесно связано с созданием эффективных и безопасных методов хранения и транспортировки водорода, среди которых можно отметить и системы на основе жидких органических носителей водорода (ЖОНВ), разработка которых началась в 1980-х годах. В основе ЖОНВ лежат вещества-носители водорода, которые претерпевают обратимые реакции гидрирования (экзотермическая реакция) и дегидрирования (эндотермическая реакция), находясь при этом в жидком состоянии как в гидрированной, так и дегидрированной форме [1,2]. Основными веществами-носителями водорода в системах ЖОНВ часто служат ароматические соединения, обычно действующие в виде пар: метилциклогексан и толуол, циклогексан и бензол, дибензилтолуол и пергидро-дибензилтолуол, N-этилкарбазол и додекагидро-N-этилкарбазол и др. Системы ЖОНВ обладают рядом достоинств: высокие обратимость, селективность, весовая и объемная емкость водорода, низкие инвестиционные риски благодаря хорошей совместимости с уже существующей транспортной инфраструктурой.

В проведении обеих реакций гидрирования/дегидрирования активность проявляют гетерогенные катализаторы на основе *благородных металлов* (платине, палладии, родии, золоте, рении). Эндотермическая природа реакции дегидрирования строго ограничена термодинамическим равновесием, поэтому выделение водорода из систем ЖОНВ происходит в суровых реакционных условиях и для увеличения равновесной конверсии здесь особо необходимо применение высокоэффективных катализаторов. Традиционными катализаторами дегидрирования в системах ЖОНВ являются гетерогенные катализаторы $Pt/TiO_2$, $Pt/Al_2O_3$, $Pt/V_2O_5$, $Pt/Y_2O_3$ и $Pt\text{-}Re/Al_2O_3$ на носителях $La_2O_3$, $ZrO_2$, $CeO_2$, $TiO_2$, $MnO_2$, мезопористый $MoO_3$ и др. Активность дегидрирования увеличивают добавки промоторов Mo, Re, Cu и Mn. Установлено, что каталитическая активность катализаторов дегидрирования на основе благородных металлов убывает в ряду $Pt/TiO_2 > Pd/TiO_2 > Rh/TiO_2 > Au/TiO_2 > Ru/TiO_2$.

Компанией Chiyoda Corporation создана система “SPERA Hydrogen” для массового хранения водорода по методу ЖОНВ. Новый разработанный катализатор представляет собой частично сульфидированный наноразмерный кластер Pt на $Al_2O_3$, обладающий длительным жизненным циклом.

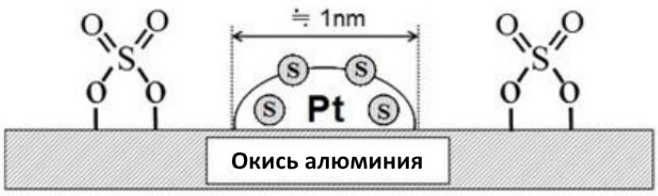



*Рис. Поверхность наноразмерного катализатора дегидрирования Chiyoda Corporation*

В реакциях гидрирования/дегидрирования хорошо проявили себя катализаторы на основе благородных металлов *с пинцерными лигандами*, позволяющими повышать выход выделяемого при дегидрировании водорода до 100 %. Помимо катализаторов на основе благородных металлов в реакции дегидрирования испытывались также катализаторы на основе *неблагородных металлов* Ni, Mo и Cu, активность которых оказалась намного меньше активности благородных металлов, а также биметаллические катализаторы, например Ni-Cu.

В Институте проблем химической физики РАН разрабатываются высокоэффективные катализаторы гидрирования ароматических соединений на основе Pt и Pd, использующие как распространенные носители на основе $Al_2O_3$ и активированного угля, так и носители на основе стеклотканей, которые обеспечивают регулируемую степень проницаемости катализатора и перспективны для реализации процессов гидрирования в проточном режиме [3]. С учетом значительной роли конструкции реакторов дегидрирования здесь также изучается проведение реакций дегидрирования ЖОНВ в мембранных реакторах с водородпроницаемой мембраной, что может повысить эффективность процесса и снизить температуру реакции дегидрирования [4].

Несмотря на технические, экономические и экологические преимущества, концепция хранения водорода в системах ЖОНВ еще коммерчески не реализована, в основном из-за технических ограничений по количеству энергии, необходимой для выделения водорода на стадии дегидрирования, а также из-за трудности создания эффективных и стабильных катализаторов дегидрирования.

**Литература:**

[1] Макарян И.А., Седов И.В., Никитин А.В., Арутюнов В.С. // Научный журнал российского газового общества. 2019. Т. 24. С. 38-56.
[2] Макарян И.А., Седов И.В., Максимов А.Л. // Журнал прикладной химии. 2020. Т.3.Вып.12.С.1716-1733.
[3] Dorokhov V.G., Dorokhova G.F. Savchenko V.I. // Russian Chemical Bulletin. 2018. V. 67. N. 8. P. 1412-1418.
[4] Didenko L.P., Sementsova L.A., Chizhov P.E., Dorofeeva T.V. // Petroleum Chemistry. 2019. V 59. N. 4. P. 394-404.

## ЗД-III-9
# Упорядоченный мезопористый углерод как носитель для катализаторов реакции восстановления кислорода в топливных элементах

Мартыненко Е.А.[1], Востриков С.В.[1], Буланова А.В.[2], Шафигулин Р.В.[2], Hong Zhu[3]
*1 – Самарский государственный технический университет, Самара, Россия*
*2 – Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Самара, Россия*
*3 – Пекинский университет химической технологии, Пекин, КНР*
*martynenko.ea@samgtu.ru*

В настоящее время наиболее эффективными катализаторами для топливных элементов, как катодными, так и анодными, являются высокодисперсные частицы платины. С целью максимизировать площадь поверхности металла и уменьшить его общее количество, частицы платины обычно наносятся на углеродные материалы, такие как сажи, углеродные нановолокна, нанотрубки т.д. Установлено, что носители оказывают сильное влияние на размер частиц и дисперсность металла, что в свою очередь влияет на каталитические свойства и стабильность электрокатализаторов [1,2]. Кроме того, углеродная структура играет важную роль в работе катализаторов, поскольку она влияет на доступ реагентов к активным центрам. В последнее время упорядоченные мезопористые углероды получают все большее внимание как перспективные носители для электрокатализаторов, так как обладают большим объемом пор, высокой удельной поверхностью и взаимосвязанной структурой пор.

В этой работе упорядоченные мезопористые углероды CMK-1, CMK-3 и CS41 были синтезированы на основе соответствующих мезоструктурированных силикатов MCM-48, SBA-15 и MCM-41, а неупорядоченный мезопористый углерод WMC был синтезирован на основе аморфного $SiO_2$. Pt-содержащие катализаторы были синтезированы методом однократной пропитки по влагоёмкости и испытывались в модельной реакции восстановления кислорода в стеклянной трехэлектродной ячейке с вращающимся дисковом электродом.

Для изучения влияния морфологии мезопористого углерода на каталитическую активность носители и катализаторы характеризовались методами низкотемпературной адсорбции азота, термогравиметрического анализа, рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения.

Показано, что катализатор на основе упорядоченного углеродного материала CMK-1 проявляет более высокую активность по сравнению с катализаторами на основе CMK-3, CS41 и WMC. Это связано с более высокой величиной электрохимически активной площади поверхности металла и более высокой связностью мезопор. Полученные результаты показывают, что морфология пор углеродных носителей играет важную роль в электрокаталитической активности частиц Pt и правильный выбор углеродных носителей очень важен при разработке топливных элементов.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта БРИКС № 19-53-80033 и BRICS STI Framework Programme (No. 51961145107).

**Литература:**

[1] X. Ren, Q. Lv, L. Liu, B. Liu,Y. Wang, A. Liu, G. Wu // Sustainable Energy Fuels. 2020. V. 4. P. 15-30.
[2] Eftekhari A., Fan Z. // Materials Chemistry Frontiers. 2017. N 1. P. 1001–1027.

# ЗД-III-10
# Пленочный фотокатализатор $Cu_2O/TiO_2$ с пространственно упорядоченной наноструктурой

Морозов А.Н.
*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*
*iMOPO3OB@gmail.com*

Фотокатализ является быстро развивающимся и одним из самых перспективных направлений в области очистки водной и воздушной среды от органических веществ и различных микроорганизмов. Широкое применение в фотокатализе находят композитные материалы с гетеропереходом на основе оксида меди I и нанотрубок диоксида титана ($Cu_2O$/НТ $TiO_2$) [1]. Повышенный интерес к данному материалу обусловлен структурой анодных пленок, которая представляет собой высокоорганизованную матрицу из НТ $TiO_2$, геометрические размеры которых регулируются условиями их получения, что позволяет создавать материалы с заданными свойствам и функциями [2]. Нанесение частиц (НЧ) $Cu_2O$ на поверхность НТ $TiO_2$ приводит к расширению их спектральной чувствительности, а также формированию p-n перехода, способствующего повышению эффективности разделения фотосгенерированных пар электрон-дырка [3]. Однако формирование подобных высокоорганизованных наноструктур осложняется отсутствием подходящих методов получения. В связи с этим, для получения композитов $Cu_2O$/НТ $TiO_2$, обладающих необходимыми для практического применения свойствами, требуется проводить усовершенствование существующих или разработку новых методов синтеза.

В настоящей работе представлен новый способ получения высокоупорядоченных пленочных композитов $Cu_2O$/НТ $TiO_2$ и результаты исследования их фотокаталитической активности в реакции деструкции фенола в водной среде. Используя метод физического осаждения из газовой фазы ацетиацетоната меди (II) ($Cu(acac)_2$) в матрицу из НТ $TiO_2$ с последующим полиольным восстановлением до $Cu_2O$, впервые получены гетереструктурные системы $Cu_2O$/НТ $TiO_2$ с пространственно упорядоченной наноструктурой.

На рис. 1 представлены микрофотографии сканирующей (СЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронных микроскопий, иллюстрирующие типичную морфологию полученных гетероструктур $Cu_2O$/НТ $TiO_2$.

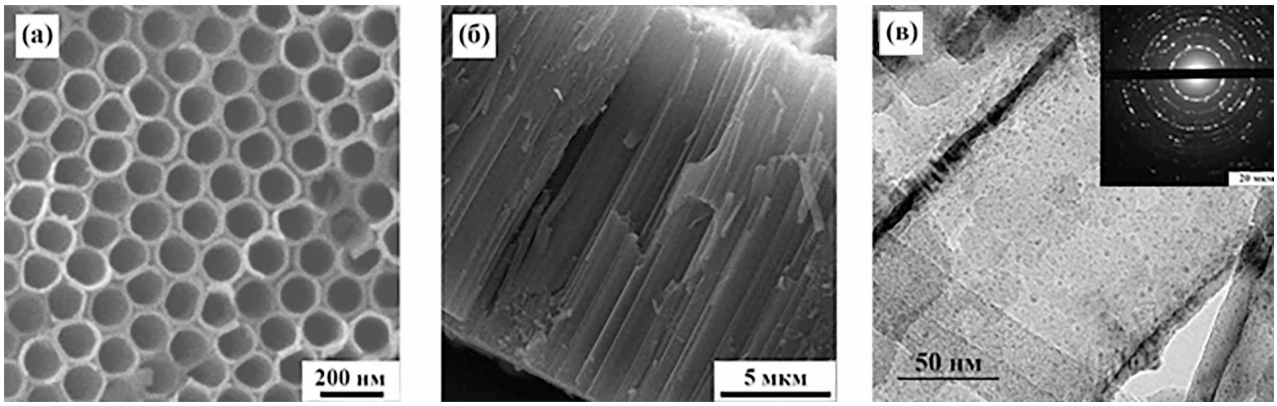



*Рис. 1. Морфология пленки $Cu_2O$/НТ $TiO_2$: (а) - СЭМ - изображение участка поверхности, (б) - СЭМ - изображение скола, (в) - ПЭМ-изображение отдельной НТ $TiO_2$ с НЧ $Cu_2O$*

Согласно данным СЭМ, пленки $Cu_2O$/НТ $TiO_2$ представляют собой высокоорганизованную матрицу из плотно упакованных НТ. Видно, что в плоскости пленки (рис. 1а) НТ преимущественно обладают локальной гексагональной самоорганизацией и весьма узким распределением внутреннего и внешнего диаметра по размерам. Внутренний диаметр полученных НТ составил 115±10 нм, толщина стенки - 10±2 нм, длина - 17,2±1,1 мкм. В соответствии с изображением скола пленки (рис. 1б), НТ имеют гладкую внешнюю поверхность, расположены строго перпендикулярно металлической подложке и являются абсолютно однородными по всей длине.

С помощью ПЭМ установлено, что с увеличением температуры испарения $Cu(acac)_2$ не наблюдается роста размера осажденных частиц, а происходит только увеличение их количества. Показано, что во всех случаях на поверхности НТ $TiO_2$ происходит формирование наночастиц $Cu_2O$ с узким распределением по размерам в интервале от 1 до 5 нм. Стоит отметить, что нанесенные частицы $Cu_2O$ обладают высокой дисперсностью, имеют явные границы и не образуют на поверхности НТ $TiO_2$ агломератов (рис. 1в). Согласно электронографическому анализу, радиус дифракционных колец соответствует тетрагональной кристаллической решетке анатаза (JPSD 01-0562).

Химическое состояние меди в образцах было изучено с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) по спектрам фотоэлектронов Cu$2p_{3/2}$ и Оже-электронов Cu*LMM*. В ходе исследования было установлено, что в результате полиольного восстановления осажденного из газовой фазы $Cu(acac)_2$ внутри матрицы из НТ $TiO_2$ происходит формирование основной фазы $Cu_2O$ с примесями металлической меди в количестве около 8% от общего содержания меди.

Фотокаталитическая активность исходных и модифицированных различным количеством $Cu_2O$ пленок $TiO_2$ была исследована в реакции деструкции фенола в водной среде. Установлено, что зависимость фотокаталитической активности композитных структур $Cu_2O$/НТ $TiO_2$ от содержания $Cu_2O$ имеет экстремальный характер с максимумом (константа скорости реакции составила 21.3±1.8 мин$^{-1}$) при содержании $Cu_2O$, равном 1.70±0.12 мас.%. Показано, что рост фотокаталитической активности образцов при увеличении содержания $Cu_2O$ до 1.70±0.12 мас.% связан с улучшением разделения фотосгенерированной пары электрон-дырка за счет образования p-n гетероперехода. Дальнейшее увеличение содержания НЧ $Cu_2O$ более 1.70±0.12 мас.% вызывает экранирование $TiO_2$ от света, что способствует снижению активности образцов.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 19-73-00192.

**Литература:**

[1] Mikhailichenko A.I., Denisenko A.V., Morozov A.N., Yablonovsky E.V., Abin R.K., Vasiliev A.S // Ecology and Industry of Russia. 2020. V.24. №3. P.34-38.
[2] Morozov A.N., Denisenko A.V., Mihaylichenko A.I., Chayka M.Yu. // Nanotechnologies in Russia. 2019. V.14. №9 - 10. P. 444-450.
[3] Xi Z., Li C., Zhang L., Xing M., Zhang J. // International J. of Hydrogen Energy. 2014. V.39. №12. P. 6345-6353.

## ЗД-III-11
# Исследование микропористых/защитных слоев для мембранно-электродных блоков электролизера воды с твердым полимерным электролитом

Пушкарев А.С.[1,2], Пушкарева И.В.[1,2], Соловьев М.А.[1,2], Бутрим С.И.[1,2], Козлова М.В.[1,2], Симкин Д.А.[1], Григорьев С.А.[1,2]

*1 – Национальный исследовательский университет «МЭИ», Москва, Россия*

*2 – Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия*

*pushkarev_as@outlook.com*

Водородная энергетика является одним из основных направлений развития устойчивых экологически чистых энергетических систем в мире. В связи с тем, что современная энергетическая политика направлена на увеличение доли электроэнергии, получаемой от возобновляемых и атомных источников, возникает необходимость в организации хранения энергии, в т.ч. сезонного, которое может быть эффективно организовано с помощью водорода. В частности, эффективным способом производства водорода, которое может хорошо сочетаться с возобновляемыми источниками, имеющими периодический характер выработки, является электролиз воды с твердым полимерным электролитом (ТПЭ) [1].

К характерным проблемам электролизеров воды с ТПЭ можно отнести недостаточно высокую стабильность анодных электрокаталитического и газодиффузионного слоев, которые функционируют в жестких условиях кислой среды и высоких анодных потенциалов. Несмотря на применение дорогостоящих и стабильных в кислых средах материалов (Ir, Ti), ресурсные характеристики мембранно-электродных блоков (МЭБ) электролизеров воды с ТПЭ недостаточно высоки. В частности, поверхность Ti газодиффузионного электрода пассивируется на границе с каталитическим слоем по мере работы электролизера, что приводит к существенному росту потерь напряжения из-за роста внутреннего сопротивления МЭБ [2]. Указанный процесс также усугубляется неравномерным распределением плотности тока по электроду, что увеличивает риск выхода МЭБ из строя.

Присутствие микропористого подслоя способно повысить эффективность использования катализатора, и, как следствие, снизить расход дорогостоящего катализатора, а также пассивацию титанового газодиффузионного электрода.

В рамках доклада будут рассмотрены результаты исследований некоторых микропористых/защитных слоев газодиффузионных электродов, включая тонкие покрытия на основе благородных металлов, и защитные покрытия на основе $TiH_x$. Будет рассмотрено влияние таких покрытий как на рабочие характеристики МЭБ, так и на их стабильность.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-58-26022.

**Литература:**

[1] Grigoriev S.A., Fateev V.N., Bessarabov D.G., Millet P. // J. Hydrogen Energy. 2020. V.45. P. 26036-26058.

[2] Rakousky C., Reimer U., Wippermann K., Carmo M., Lueke W., Stolten D. // J. Power Sources. 2016. V.326. P. 120-128.

## ЗД-III-12
## Катализаторы для этанольных топливных элементов, полученные в условиях нестационарного электролиза

Фаддеев Н.А., Куриганова А.Б., Чернышева Д.В., Молодцова Т.А., Беличенко М.А., Смирнова Н.В.
*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, Новочеркасск, Россия*
*nikita.faddeev@yandex.ru*

Топливные элементы являются одним из самых перспективных источников энергии для использования в различных системах [1]. В настоящее время все внимание сосредоточено на топливных элементах с прямым окисление жидкого топлива. Одним из многообещающих видов топлива является этанол, прежде всего это связано с тем, что этанол обладает уникальными физико-химическими свойствами и является возобновляемым [2], его легко можно получить из сахаросодержащего сырья. В качестве катализатора в топливных элементах принято использовать платину, но окисление этанола происходит довольно сложно как на платине, так и на ее сплавах [3]. Поэтому совершенствование существующих и поиск новых каталитических систем остается актуальной задачей.

Синтез наночастиц Pt, NiO, $SnO_2$, $TiO_2$, Rh и PtIr происходил под действием переменного импульсного тока. Соотношение плотностей тока между анодным и катодным импульсами составляло 1:1. Катализаторы $PtMO_n/C$ (M = Ni, Sn, Ti) и PtRh/C получали в две стадии. На первом этапе два металлических электрода (Ni, Sn, Ti, Rh) были погружены в электролизер с суспензией углеродного носителя в растворе 2M NaOH, в случае использования Ti или Ni, и 2M NaCl, при использовании Sn или Rh. В процессе синтеза, при постоянном перемешивании и охлаждении суспензии до 45-50 °C, на электроды подавали переменный импульсный ток. Под действием переменного импульсного тока металлические электроды разрушались до наноразмерных частиц с образованием $MO_n/C$ (M = Ni, Sn, Ti) и Rh/C. Полученную суспензию фильтровали и промывали до нейтрального значения pH. На втором этапе два платиновых электрода помещали в электролизер с суспензией носителя $MO_n/C$ или Rh/C в растворе 2M NaOH. На электроды снова подавали переменный импульсный ток и наночастицы платины диспергировали в электролит. Приготовленные катализаторы $PtMO_n/C$ (M = Ni, Sn, Ti) и PtRh/C промывали до нейтрального pH и сушили при 80 °C до постоянной массы. Катализаторы Pt/C и PtIr/C получали с использованием электродов из Pt и PtIr (сплав) в углеродной суспензии (Vulcan XC-72) в 2M NaOH в одну стадию. Загрузку металлической фазы в катализаторе или загрузку оксида металла в носителе катализатора определяли по потере массы металлических электродов (Pt, Ni, Sn, Ti, Rh, PtIr) и по результатам термогравиметрии. Результаты термогравиметрии показали корреляцию с теоретическим составом катализаторов, рассчитанным по потере массы металлических электродов во время синтеза.

Полученные образцы были исследованы методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и рентгенофазового анализа. Электрохимически активная площадь катализаторов была, определенна методом окислительной десорбции монооксида углерода.

Каталитические свойства полученных каталитических систем были исследованы в процессах электрохимического окисления этанола.

Рентгенограммы образцов показали наличие дифракционных пиков, характерных для Pt, NiO, $SnO_2$, $TiO_2$, Rh и Ir. Снимки ПЭМ показали равномерное распределение частиц Pt, Rh, PtIr на поверхности носителя. Присутствие $SnO_2$/C и $TiO_2$/C в носителе катализатора, позволило сместить потенциал начала окисления монооксида углерода в катодную область на 0,143 В и 0,110 В по сравнению с Pt/C катализатором. Полученные каталитические системы показали увеличение каталитической активности в реакции окисления этанола по сравнению с обычным Pt/C катализатором. Скорость окисления этанола увеличивается в ряду $PtSnO_2$/C > $PtTiO_2$/C ≈ PtIr/C ≈ PtNiO/C > PtRh/C ≈ Pt/C. Использование $SnO_2$ в составе гибридного носителя позволило добиться не только увеличения скорости реакции но и значительно сместить потенциал начала окисления этанола в катодную область. Кроме того, катализатор $PtSnO_2$/C был более стабильным чем Pt/C катализатор.

Таким образом, катализатор $PtSnO_2$/C, полученный под действием переменного импульсного тока, можно рассматривать как перспективный анодный катализатор для этанольного топливного элемента.

**Благодарности:** Работа выполнена по результатам, полученным в ходе реализации государственного задания на выполнение научных исследований по проекту "Энергоустановки на водородных топливных элементах для малых беспилотных аппаратов: моделирование, разработка, исследования", заказчик - Министерство науки и высшего образования РФ, код научной темы - FENN-2020-0020.

**Литература:**

[1] Wang, Y., Diaz, D. F. R., Chen, K. S., Wang, Z., & Adroher, X. C. // Materials today. 2020. Т.32 С.178-203.
[2] An L., Zhao T. S. // Journal of Power Sources. 2017. Т.342. С.199-211.
[3] Akhairi M. A. F., Kamarudin S. K. // International Journal of Hydrogen Energy. 2016. Т.41. С. 4214-4228

# ЗД-III-13
# Влияние предварительной обработки биомассы биотехнологическим способом на увеличение выхода фенольных соединений

Шиманская Е.И., Сульман А.М., Матвеева В.Г., Сульман М.Г.
*Тверской государственный технический университет, Тверь, Россия*
*shimanskaya-tstu@yandex.ru*

Переработка целлюлозосодержащих отходов различными способами с получением практически полезных продуктов позволяет не только существенно уменьшить загрязнение окружающей среды, но и расширить сырьевую базу по производству биологически активных добавок, пищевых продуктов, биотоплив и т.д.[1].Среди всех способов переработки, гидрогенолиз является одним из самых оптимальных методов, позволяющих получать химически ценные вещества, которые могут быть использованы в качестве биотоплив [2]. В данной работе для увеличения выхода фенольных соединений в процессе гидрогенолиза лигнина проведена его предварительная обработка пероксидазой хрена.

Так как обработка лигнина пероксидазой хрена проводилась в пероксиде водорода[3], предварительно были проведены эксперименты по обработке лигнина пероксидом водорода без пероксидазы, чтобы оценить ее влияние.

Обработка лигнина пероксидом водорода

Лигнин помещали в раствор пероксида водорода на 12 часов, после чего отбирали пробу жидкости (~3 мл проба), над лигнином. Состав пробы: вода – 94,76%, перекись водорода – 4,43 %, бензохинон – 0,42 %, пметилбензохинон – 0,11 %. 2-метокси-1,4-бензохинон – 0,28 %. В пересчете на концентрации состав пробы: бензохинон – 0,0084 г/л, п-метилбензохинон – 0,0022 г/л, 2-метокси-1,4-бензохинон – 0,0056 г/л. Затем раствор делили на части, одну часть фильтровали и проводили процесс гидрогенолиза лигнина в среде изопропанола при следующих условиях:– лигнин 0,41 г, катализатор 1% Pd/СПС – 0,1 г, 30 мл растворителя, температура – 300 °С, давление водорода – 10 атм. Время – 1 час. После нагрева давление – 48 атм. После опыта потеря в массе лигнина составила 0,38 г. Состав пробы: фенол – 17,79 %, пирокатехин – 14,23 %, бензол – 33,72 %, толуол – 20,23 %, циклогексан – 8,31 %. циклогексанол – 5,72 % 67 Другую часть не фильтровали, проводили процесс гидрогенолиза при следующих условиях: 1% Pd/СПС – 0,1 г, температура – 300 °С, давление водорода – 10 атм. Время – 1 час. После нагрева давление – 32 атм. Состав пробы: фенол – 45,77 %, пирокатехин – 9,84 %, бензол – 17,64 %, толуол – 12,22 %, циклогексан – 4,26 %. циклогексанол – 2,81 %, бензохинон – 7,28 %, п-метилбензохинон – 0,06 %, 2-метокси-1,4-бензохинон – 0,12 %.

Обработка лигнина раствором пероксидазы хрена в пероксиде водорода

Лигнин помещали в раствор пероксидазы хрена в пероксиде водорода на 12 часов, после чего отбирали пробу жидкости (~3 мл проба), над лигнином. Состав пробы: вода – 92,33%, пероксид водорода – 2,07 %, бензохинон – 3,21 %, п-метилбензохинон – 0,92 %, 2-метокси-1,4-бензохинон – 1,47 %, в пересчете на концентрации получаем: бензохинон – 0,064 г/л, пметилбензохинон – 0,0018 г/л, 2-метокси-1,4-бензохинон – 0,03 г/л. Затем раствор делили на

две части. Первую часть отфильтровывали, затем лигнин подвергали процессу гидрогенолиза в среде изопропанола при следующих условиях: масса лигнина– 0,34 г, катализатор 1% Pd/СПС – 0,1 г, 30 мл растворителя, температура – 300 °С, давление водорода – 10 атм. Время – 1 час. После нагрева давление – 48 атм. После опыта потеря в массе лигнина – 0,23 г. Состав пробы: фенол – 17,61 %, пирокатехин – 15,94 %, бензол – 39,41 %, толуол – 20,98 %, циклогексан – 3,82 %, циклогексанол – 2,24 %. Вторую часть не фильтровали, процесс гидрогенолиза проводили при следующих условиях: катализатор 1% Pd/СПС – 0,1 г, температура – 300 °С, давление водорода – 10 атм. Время – 1 час. После нагрева давление – 31 атм. Состав пробы: фенол –49,17 %, пирокатехин – 4,56 %, бензол – 19,21 %, толуол – 15,43 %, циклогексан – 1,42 %, циклогексанол – 0,94 %, бензохинон 68 – 8,13 %, п-метилбензохинон – 0,28 %, 2-метокси-1,4-бензохинон – 0,86 % (Рис. 1)

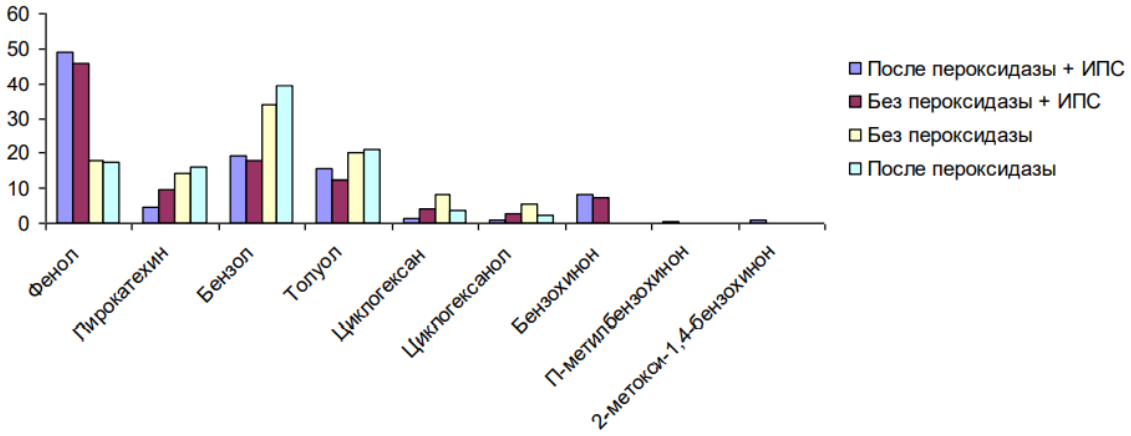



*Рис. 1. Продукты гидрогенолиза лигнина до и после обработки*

Таким образом, по результатам экспериментов можно сделать вывод о том, что предварительная обработка лигнина пероксидазой хрена позволяет повысить выход фенольных соединений в процессе гидрогенолиза.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ проекты № 18-58-80008.

**Литература:**

[1] Долгоносов Б.М., Губернаторова Т.Н. // Вод. Ресурсы. 2011. 208 с.
[2] Zhang C., Hui X., Lin Y., Sung C.-J. // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2016. Vol. 54. P. 120–138.
[3] Айзенштадт М.А., Покрышкин С.А. // XV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»: Материалы конференции. Москва. 2008. С. 266

## ЗД-III-14
# Композитные материалы полианилин/углерод как эффективные электроды суперконденсаторов

Лебедева М.В., Елецкий П.М.
*Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*
*lebedeva@catalysis.ru*

Суперконденсаторы представляют собой электрохимические устройства хранения энергии, которые являются одновременно накопителями электрической энергии и её источниками. Устройства могут использоваться отдельно или в дополнение к аккумуляторам или топливным элементам. Особенности сборки суперконденсаторов позволяет собирать устройства практически любого напряжения и размера, что обеспечивает широкий спектр применений от потребительской электроники до тяжелой промышленной техники. Композитные материалы проводящий полимер/углеродный материал имеют высокий потенциал в использовании в качестве электродов суперконденсаторов.

В работе представлены данные по исследованию композитного материала на основе проводящего полимера, полианилина, и углеродного материала, полученного из карбонизированной рисовой шелухи. Исследование закономерностей формирования полимера в ходе окислительной полимеризации в присутствии высоко поверхностного углеродного материала спектроскопическими и электрохимическими методами выявило зависимость от загрузки мономера. Для образцов синтезированных с загрузкой мономера до 30 масс.% показано присутствие стабилизированных на поверхности углеродного материала интермедиатов полимеризации анилина. При загрузке мономера выше 30 масс.% происходит формирование высокомолекулярного полианилина [1].

Эффективность использования композитных материалов в качестве электродов суперконденсаторов исследовалась в кислом водном электролите. На Рис.1. показана зависимость удельной массовой емкости и ее изменение за 1000 непрерывных циклов зарядки/разрядки от содержания полианилина в композитном материале.

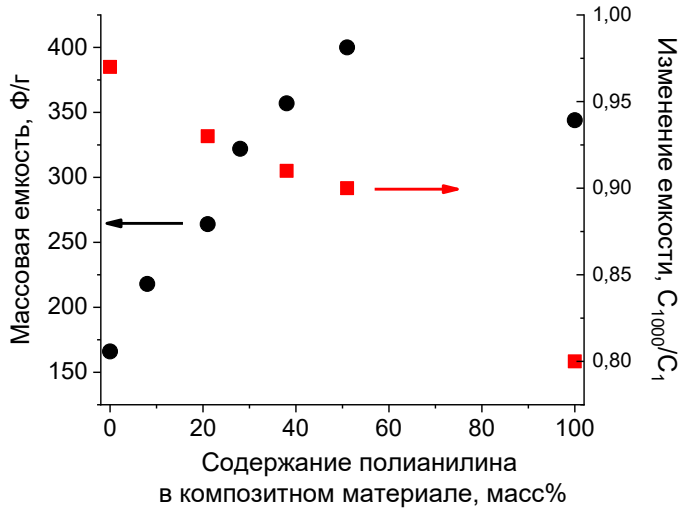



*Рис.1. Зависимость массовой емкости (●) и изменение удельной емкости за 1000 циклов зарядки/разрядки (▪) от содержания полианилина в композитном материале.*

Можно видеть, что удельная емкость композитных материалов последовательно увеличивается с увеличением содержания полимера, однако при этом стабильность материала, исследованная в многочисленных числах зарядки/разрядки, снижается.

**Литература:**

[1] Aleksey N. Kuznetsov, Artem B. Ayupova, Petr M. Yeletsky, Marina V. Lebedeva // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2019. Т.835. С73–80.

# ЗД-IV-1
# Утилизация фенолсодержащих сточных вод с применением сверхкритических флюидных сред и катализаторов на основе соединений железа

Мазанов С.В., Аетов А.У., Гумеров Ф.М.
*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань, Россия*
*aetovalmaz@mail.ru*

Перспективным методом при очистке стоков является проведение процесса сверхкритического водного окисления (СКВО) с использованием различных катализаторов, в основном металлосодержащих. Особый интерес представляют Fe-содержащие катализаторы, которые обладают высокой активностью в окислительных реакциях, в отличии от Cu-содержащих катализаторов, имеющих относительно невысокую стоимость и низкую степень дезактивации и вымывания из носителя. Применение Fe-содержащих катализаторов выгодно не только экономически, но и с технологической точки зрения. На их основе можно создавать различные комплексы, совмещая гомогенные и гетерогенные катализаторы. Также доказано, что данные катализаторы стабильны в агрессивных средах, что и требуется при проведении реакции в сверхкритических условиях [1]. Например, авторы работы [2] проводили исследования различных перовскитоподобных оксидов, в том числе и Fe-содержащих, используя их в качестве катализаторов в жидкофазном каталитическом окислении фенола, часто встречающегося в сточных водах многих производств в большом количестве, перекисью водорода. Анализ полученных результатов показал, что при окислении фенола из всех катализаторов с содержанием различных металлов (Cu, Fe, Ni, Mn, Co) наибольшее разложение наблюдается при использовании $LaCuO_3$ и $LaFeO_3$. Причем при использовании катализатора с содержанием меди количество общего органического углерода (ООУ) в смеси составляло 14%, а при использовании катализатора с железом содержание ООУ равнялось 67%. Соответственно, $LaCuO_3$ является более активным для данного типа реакции. Однако, количество вымываемого металла при использовании $LaCuO_3$ составило 1,73%, в то время как при использовании $LaFeO_3$ это содержание равнялось 0,45%. Количество лантана, вымываемого из катализатора в процессе реакции, составляли 0,23% для $LaCuO_3$ и 0,63% для $LaFeO_3$, то есть различались не сильно. Катализатор на основе меди является более активным, чем на основе железа. Однако, к содержанию в воде меди предъявляются более жесткие требования. Поэтому тот факт, что вымывание меди в 4 раза превосходит вымывание железа, а также дороговизна меди делают предпочтительным применение катализаторов с содержанием именно железа.

На кафедре «Теоретические основы теплотехники» ФГБОУ ВО КНИТУ спроектирована и собрана экспериментальная установка проточного типа, позволяющая проводить реакцию окисления стоков в сверхкритических условиях с применением катализаторов [1]. Для исследования процесса сверхкритического водного окисления с применением Fe-содержащих катализаторов были использованы сточные воды, получаемые при проведении

реакции эпоксидирования пропилена предприятием «Нижнекамскнефтехим». В качестве Fe-содержащих катализаторов применялись ацетат железа Fe-Ac и гидроксид железа Fe-OH. Для исследования влияния катализаторов на процесс СКВО сточных вод проводили реакции без катализатора и в присутствии выше указанных катализаторов при различных температурах. Давление составляло 22,5÷25,5 МПа. Температура варьировалась от 673 до 873К, в каждом последующем эксперименте ее увеличивали на 50 К по сравнению с предыдущим. Также изменяли коэффициент избытка кислорода, проводили опыты с коэффициентом избытка 2 и 4. Реакции протекали в течение 2,91 – 3,11 минут. Степень разложения компонентов стоков оценивали по значению ХПК. ХПК – это химическое потребление кислорода, которое характеризует суммарное содержание в воде органических веществ по объему израсходованного на их полное окисление химически связанного кислорода. ХПК является общим показателем загрязнения сточных вод.

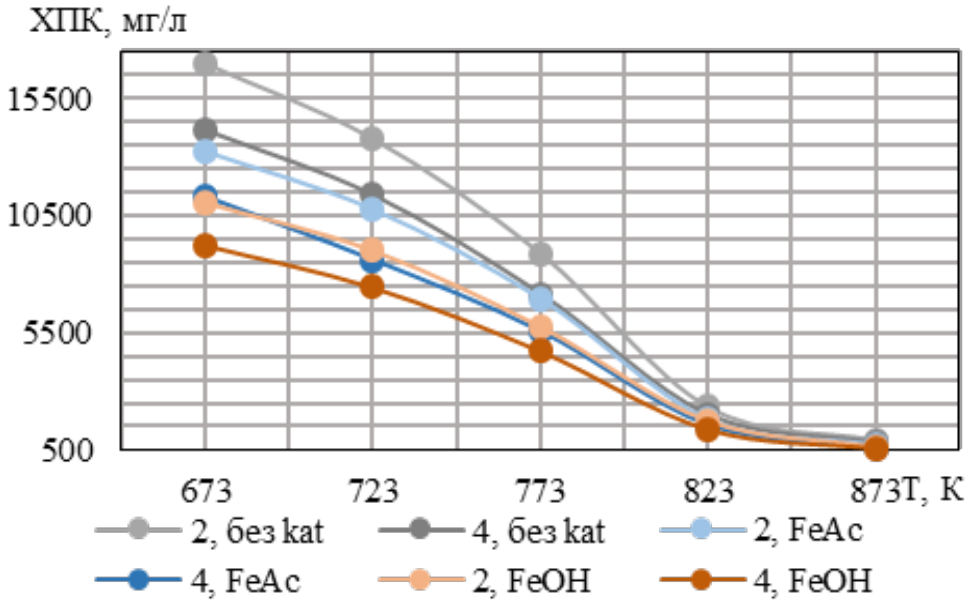



*Рис. 1. Значения ХПК процесса СКВО при каталитическом окислении стоков с избытком окислителя 2 и 4, а также в отсутствии катализаторов*

Из рисунка 1 следует, что при коэффициенте избытка окислителя 4 ХПК воды принимает значения ниже при одних и тех же параметрах процесса, чем при коэффициенте избытка окислителя, равном 2. Это свидетельствует о том, что получение более низких значений ХПК воды можно добиться не только увеличением температуры и применением катализаторов, но и увеличением коэффициента избытка окислителя. Применение катализаторов целесообразно как с экологической точки зрения, так и экономической.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, договор № 18-29-06041.

**Литература:**

[1] R.A. Kayumov, A.A. Sagdeev, F.M. Gumerov. Utilization of molybdenum-containing waste using supercritical fluid media (2016). 143 p.
[2] F.M. Gumerov. Supercritical fluid technologies. Economic feasibility (2019). 440 p.

# ЗД-IV-2
# Математическое моделирование сернокислотного алкилирования изобутана олефинами

Арефьев И.А.[1], Агзамова М.Р.[2], Enikeeva L.V.[3]
*1 – Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа, Россия*
*2 – Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия*
*3 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*
*purgonga@gmail.com, leniza.enikeeva@yandex.ru*

Целью данной работы является разработка математической модели сернокислотного алкилирования изобутана олефинами с учетом физико-химических закономерностей протекания процесса. Выявлены существенные особенности технологии, которые необходимо учитывать при моделировании. Рассмотрены основные схемы превращений сернокислотного алкилирования изобутана олефинами. Вероятность всех реакций оценивается по величине энергии Гиббса. Заложены основы для дальнейшего моделирования всего химико-технологического процесса.

В настоящее время наблюдается тенденция к улучшению экологических характеристик автомобильного топлива при одновременном сохранении высокого октанового числа. Для производства экологически чистого автомобильного бензина международные и отечественные нормативы существенно ограничивают содержание ароматических углеводородов, бензола, олефинов и серы в топливе. Сернокислотное алкилирование изобутана олефинами позволяет получить высокооктановый компонент бензина с минимальным содержанием ароматических углеводородов. Таким образом, развитие процесса алкилирования изобутана олефинами С3-С5 – один из эффективных способов решения данной проблемы.

Главным преимуществом алкилата является высокое октановое число: по исследовательскому методц оно составляет 96, по моторному – 92. Продукт алкилирования нетоксичен, не содержит бензола и имеет низкое давление насыщенных паров, следовательно, при хранении и транспортировке он практически не испаряется [1].

В середине XX века на этапах проектирования и строительства большинства промышленных технологических установок, в том числе реакторов, глубокому изучению механизма процессов уделялось недостаточное внимание. В настоящее время интенсивное развитие информационных технологий, таких как теория анализа и хранения больших объемов данных, технологии параллельных вычислений, искусственные нейронные сети и др., привело к созданию универсальных программных комплексов, позволяющих разрабатывать детализированные кинетические модели промышленных процессов [2,3].

Наиболее полный учет термодинамических и кинетических закономерностей целевых и побочных реакций при моделировании позволит с наибольшей степенью достоверности прогнозировать выход целевого продукта. В дальнейшем такие модели могут быть использованы для поиска оптимальных технологических условий и интенсификации процесса [4,5].

При моделировании этого процесса необходимо учитывать свойства кислотных катализаторов, имеющих высокую коррозионную активность и низкую селективность. Это приводит к тому, что наряду с целевыми реакциями алкилирования протекает большое количество побочных реакций. Они приводят к потере активности и увеличению расхода катализатора, а также к образованию более легких и тяжелых углеводородов, чем целевой продукт, что снижает октановое число алкилата [1,6].

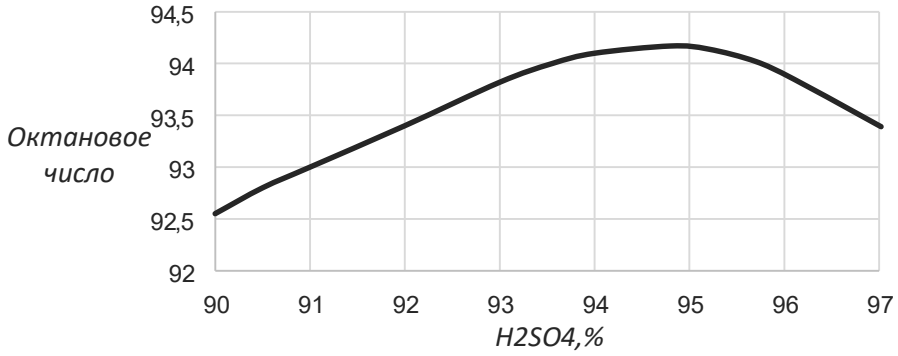



*Рис.1. Влияние концентрации серной кислоты на октановое число алкилата [1].*

Таким образом, на основе обзора литературы разработана предварительная схема химических превращений. Разработана детализированная кинетическая модель алкилирования серной кислоты, учитывающая следующие реакции: алкилирование изобутана олефинами, реакции полимеризации олефинов, диспропорционирование, самоалкилирование с Н-переносом и деструктивное алкилирование.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ, проект № 21-71-20047

**Литература:**

[1] Ахметов А.Ф., Технологии глубокой переработки нефти и газа. Учебное пособие для вузов– Уфа: Гилем. 2002. 672 с.
[2] Zainullin R.Z., Koledina K.F., Akhmetov A.F., Gubaidullin I.M., Kinetics of catalytic reforming of gasoline // Kinetics and catalysis. 2017. Vol. 58, № 3. P. 292-303.
[3] Зернов П.А., Мурзин Д.Ю., Парпуц О.И., Кузичкин Н.В., Моделирование процесса алкилирования изобутана бутиленами в аппарате реакционно-ректификационного типа // Химия и химические технологии. 2014. Т.57, № 9. С. 100-104.
[4] Слинько, М.Г. // Теоретические основы химической технологии. 2007. Т. 41. № 1. С. 16.
[5] Cao P., Zheng, Sun L. W., Zhao L., Multiscale Modeling of Isobutane Alkylation with Mixed C4 Olefins Using Sulfuric Acid as Catalyst // Industrial and Engineering Chemistry Research. 2019.
[6] Albright L.F., Wood K.V., Alkylation of isobutane with C3-C4 olefins: identification and chemistry of heavy-end products // Industrial and Engineering Chemistry. 1997. № 36. P. 2110-2112.

## ЗД-IV-3

# Изучение влияния стадии промывки в процессе масляного формования сферического γ-оксида алюминия на его физико-химические свойства

Гейгер В.Ю., Пранч Д.Э., Петрова Е.Г.
*ООО «РН-ЦИР», Москва, Россия*
*GeygerVYu@rn-rdc.ru*

Получение γ-оксида алюминия методом масляного формования – это золь-гель процесс, позволяющий получать сферические материалы с уникальным набором физико-химических свойств, которые обуславливают возможность их применения в качестве носителей для катализаторов гидропроцессов с псевдоожиженным и движущимся слоями [1].

Метод масляного формования состоит из нескольких стадий. Первая – формовка сферических частиц из золя в масле. За ней следует стадия нейтрализации в масле, которая завершается промывкой сферических гранул и кристаллизацией в водном растворе основания. Конечные стадии – промывка полупродукта водой, его сушка и прокаливание. Состав золя и условия проведения каждой из указанных стадий оказывают сильное влияние на физико-химические свойства сферического оксида алюминия. В данной работе было изучено влияние стадии промывки сферических гранул после нейтрализации в масле на свойства конечного продукта.

Синтез сферических гранул оксида алюминия методом масляного формования был осуществлен путем коагуляции золя при контакте с горячим маслом. В качестве источника алюминия был использован оксихлорид алюминия с атомным соотношением Al/Cl=1,4 и содержанием алюминия в пересчете на оксид алюминия 21 % масс. В качестве коагулянта использовали 30 % масс. водный раствор гексаметилентетрамина (уротропина). Химическая реакция между оксихлоридом алюминия и аммиаком – продуктом термического распада уротропина – является причиной коагуляции с образованием геля гидроксида алюминия. Образующиеся гелеобразные частицы были выдержаны в горячем масле более 15 часов (стадия нейтрализации) с целью увеличения глубины превращения оксихлорида алюминия в гидроксид алюминия, что обеспечивает сохранение целостности гранул на последующих стадиях. Контроль за полнотой протекания нейтрализации был осуществлен путем измерения pH сфер, его значение не должно быть ниже 6,0. Затем гранулы были подвергнуты промывке от масла аммиачным буферным раствором, состоящим из аммиака и хлорида аммония, при 95 °C. Варьировали состав буферного раствора: количество хлорида аммония составляло 3, 5 и 8 % масс., количество аммиака оставалось постоянным и составляло 0,2 % масс. Также изучено влияние длительности промывания сферических гранул буферным раствором. Расход буферного раствора оставался постоянным – 1 кг в расчете на 20 г оксида алюминия.

Последующие стадии – кристаллизация и промывка водой – были проведены в одинаковых условиях. Сформованные гранулы были подвергнуты сушке при постепенном подъеме температуры от 60 до 120 °C и прокаливанию с принудительной подачей воздуха при 600 °C.

## ЗД-IV-3

Анализ физико-химических свойств образцов, полученных в результате варьирования условий промывания буфером, свидетельствует о влиянии длительности стадии и состава буферного раствора на выход целевой фракции, значение удельной поверхности и объема пор, которые в свою очередь определяют насыпной вес носителя. Увеличение концентрации соли в буфере приводит к повышению насыпного веса носителя, что обусловлено изменением удельной поверхности. Длительность проведения промывки буфером влияет на свойства в меньшей мере, чем состав буфера. При сохранении состава буфера и длительности промывки значения удельной поверхности воспроизводятся с точностью ± 5 $м^2/г$, объема пор - ± 0,05 $см^3/г$.

Исключение стадии промывки буфером из технологической цепочки приводит к невоспроизводимости физико-химических свойств готового продукта: насыпного веса, выхода целевой фракции и значения удельной поверхности образцов. Значения насыпного веса изменяются в пределах 0,64-0,72 $г/см^3$, величины удельной поверхности – 180-230 $м^2/г$, объема пор – 0,5-0,7 $см^3/г$. При этом распределение пор может изменяться от мономодального узкого со средним диаметром 120 ±5 Å, до бимодального с широким набором пор.

Влияние стадии промывки буферным раствором связано с явлением осмотического набухания сферических гранул в результате того, что концентрация хлорида аммония, образующегося на стадии нейтрализации внутри сфер, оказывается выше их концентрации в растворе в случае исключения стадии промывки. Разница в концентрациях электролита приводит к втягиванию воды внутрь гранул, что вызывает изменение их свойств после проведения всех технологических стадий. Введение стадии промывки буфером способствует устранению осмотического набухания сфер в той или иной мере в зависимости от концентрации соли в буфере, что способствует сохранению целостности гранул и воспроизводимости результатов синтеза.

**Литература:**

[1] Пахомов Н. А.// Научные основы приготовления катализаторов. Введение в теорию и практику. Новосибирск: СО РАН. 2011. 262 с.

# ЗД-IV-4
# Проблемы дезактивации катализаторов получения контролируемых атмосфер и коррозии диссоциаторов аммиака

Голосман Е.З.[1], Чудаков С.А.[2], Ефремов В.Н.[1], Дульнев А.В.[1]
*1 – ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР», Новомосковск, Россия*
*2 – АО «Вэлконт», Кирово-Чепецк, Россия*
*evgolosman@yandex.ru*

В течение многих лет Новомосковский филиал государственного института азотной промышленности (НФ ГИАП), ныне «НИАП-КАТАЛИЗАТОР» разрабатывает и производит в своем катализаторном производстве сотни тонн катализаторов для различных процессов.

Ряд марок катализаторов (КДА) разработаны для получения контролируемых (защитных) атмосфер, получаемых при высокотемпературном (700 ÷ 950 °С) разложении аммиака. Контролируемые атмосферы нашли широкое применение в металлургической, машиностроительной, химической и др. отраслях промышленности в России и за рубежом при производстве электротехнических сталей, автомобильного листа, инструментов, специального стекла, для топливных элементов и др. [1] Эти атмосферы предназначены для изменения химического состава поверхности обрабатываемого металла с одновременной защитой этой поверхности от окисления. Азотоводородная смесь (АВС), получаемая при разложении аммиака, так же используется и для восстановления катализаторов.

Катализаторы выпускаются в форме таблеток, экструдатов, колец и сложной геометрической формы.

Разработано около 15 марок катализаторов КДА, большинство из которых эксплуатируются в промышленности при температурах 700 - 950 °С, не менее 15 лет на около 170 заводах и организациях (Новолипецкий, Белорецкий меткомбинаты, Нижегородский «Красная Этна», Первоуральский, Волгоградский трубные, Пермский велосипедный, Магнитогорский коксохимический, Московский монетный двор Гознака, ВАЗ, Одесский припортовый и др.). Созданные катализаторы обеспечивают при объемной скорости 500 - 5000 $ч^{-1}$ в получаемой защитной атмосфере остаточное содержание аммиака не более 0,06 - 0,08 об. %. В последние годы наиболее широко используются наши катализаторы марок КДА-10А, КДА-5, КДА-1А, КДА-18А (НИАП-13-06).

Однако на некоторых производствах из-за нарушения технологических режимов происходит дезактивация катализаторов и снижение производительности диссоциаторов аммиака.

Причиной является несоблюдение режимов восстановления (активации) катализаторов. Например, активация при более низких температурах, чем рекомендовано, или нагрев катализаторов до высоких температур без подачи восстановительного газа (водорода, АВС, аммиака), попадание кислорода (воздуха) при остановках диссоциаторов на не запассивированный катализатор при высоких температурах. Дезактивация катализаторов связана и с попаданием масла из плохо очищенного технического аммиака или масла, применяющегося для смазки запорной арматуры.

При разложении масла на поверхности катализатора образуется углерод, что приводит к разрушению катализатора и снижению его активности и срока службы.

Коррозия реактора (реторты) диссоциаторов связана и с использованием при их изготовлении стали марки Х23Н18.

При попадании влаги содержащейся в аммиаке, например, на Магнитогорском калибровочном заводе, произошла коррозия реактора.

После изготовления реактора из стали марки Х18Н23 коррозия не наблюдалась в течение многих лет.

Вышеуказанные в представленном материале явления дезактивации катализаторов и коррозии реактора диссоциатора ДАЖ-40 наблюдались и на электромашиностроительном заводе «Вэлконт». Катализатор эксплуатировался с 2017 г. при температуре 900 °С, менее трёх лет. Было обнаружено значительное повышение содержания остаточного аммиака выше регламентных норм, что привело к остановке диссоциатора. Выгруженный катализатор марки НИАП-13-06 (КДА) был покрыт сажей и частично разрушен. Масло, смазка были обнаружены в трубопроводах подачи газообразного аммиака, подходящих к реактору. Произошла и значительная коррозия стенки реактора на глубину 8 - 9 мм из 14 мм первоначальной толщины в зоне подачи газообразного аммиака.

Дезактивированные и свежие катализаторы НИАП-13-06 (КДА) исследовались различными физико-химическими и физико-механическими методами. По данным рентгенофазового анализа дисперсность активного компонента Ni в отработанном катализаторе более 1000 Å, что подтвердило значительную дезактивацию катализатора. Методом ДТА и др. не удалось обнаружить в составе катализатора углерод, который, как известно, приводит к блокировке поверхности и разрушению контактов. Наиболее вероятное объяснение состоит в следующем. После остановки работы диссоциатора по техническим причинам катализатор продолжал длительное время находиться при высокой температуре, а из-за многосуточного контакта с воздухом произошло окисление высокодисперсного углерода до двуокиси углерода.

В настоящее время эти проблемы на заводе разрешены.

Можно также отметить, что на ряде предприятий срок эксплуатации катализаторов серии КДА уже превысил 20 лет.

**Литература:**

[1] Голосман Е., Ефремов В. Получение и очистка защитных атмосфер на промышленных катализаторах. Изд.: Palmarium Academic Publishing. Saarbrücken, Deutschland. 2016. P. 59.

# ЗД-IV-5
# Гидрирование легкой смолы пиролиза в присутствии Ni/Cr- катализатора

Ибадова Р.Дж., Гусейнова Э.А.
*Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности,*
*Баку, Азербайджан*
*elvira_hüseynova@mail.ru*

Уровень развития нефтехимии промышленно развитых стран определяется объемами производства низших олефинов (этилена, пропилена). До настоящего времени во всем мире их получают путем термического пиролиза углеводородного сырья. При пиролизе прямогонного бензина, который является основным сырьем для данного процесса, на 1 т вырабатываемого этилена имеет место ~ 1 т жидких продуктов. В периодической литературе имеются данные о перспективности применения содержащих переходные металлы катализаторов для переработки пироконденсата и его фракций.

В таблице приведены данные о зависимости выходе, плотности, молекулярной массе, давлении насыщенных паров и октановой характеристике жидкого катализата от условий ведения процесса гидрирования легкой смолы пиролиза в присутствии Ni/Cr- катализатора (ГОСТ 12410-66). Полученные результаты показывают, что максимальный выход, как и наибольшее ОЧИ было получено при продолжительности процесса в 60 минут при 100°С (2) и составлял 85%. Увеличение длительности процесса до 120 мин приводило к резкому падению выход целевой фракции на 13% (3). О том, что уменьшение связано с изменением фракционного состава, в частности уменьшением доли легких компонентов, свидетельствует увеличение у образца 3 молекулярной массы и давления насыщенных паров.

| Показатели | Исходный (1) | 60 мин, 100°С (2) | 120 мин, 100°С (3) | 120 мин, 80°С (4) |
|---|---|---|---|---|
| Плотность, г/см$^3$ | 0,786 | 0,831 | 0,830 | 0,837 |
| Молек.вес, г/моль | 92,578 | 107,280 | 111,044 | 104,559 |
| Давл.нас.паров, кПа | 44, 455 | 8,777 | 6,501 | 10,017 |
| Выход, %<br>ОЧМ<br>ОЧИ | <br>86,411<br>99,847 | 85<br>81,211<br>112,980 | 72<br>80,481<br>112,983 | 78<br>81,739<br>110,170 |

Увеличение длительности процесса, проводимого при 60°С, но в течение 120 мин, сопровождалось образованием наиболее легких продуктов реакции, на что указывают молекулярная масса и давление насыщенных паров (4).

Таким образом, анализ физико-химических свойств, полученных в ходе гидрирования легкой смолы пиролиза в присутствии Ni/Cr- катализатора образцов, позволил установить, что катализат, полученный при 100°С и длительности 60 мин после детального исследования углеводородного состава может рекомендоваться для использования в качестве высокооктанового компонента бензиновой фракции.

**Литература:**

[1] Мухина Т.Н., Баранов Н.Л., Бабаш С.Е. и др. Пиролиз углеводородного сырья. Москва: Химия, 1987. – 240 с.
[2] Гориславец С.П., Тменов Д.Н., Майоров В.И. Пиролиз углеводородного сырья. Киев: Наукова думка, 1977. - 309 с.

# ЗД-IV-6
# Аэробное окисление ундекана в присутствии Ni нафтената, обработанного ультразвуком

Керимова У.А., Алиева А.З., Аббасов В.М.
*Институт нефтехимических процессов им. ак. Ю.Г. Мамедалиева НАНА, Баку, Азербайджан*
*kerimova-ulya@rambler.ru*

Одним их эффективных способов интенсификации химических процессов в жидкостях является ультразвуковое воздействие на обрабатываемый субстрат, представляющее собой средство локальной концентрации энергии из низкой плотности в высокую плотность энергии, связанную с пульсациями и захлопыванием кавитационных пузырьков [1], в свою очередь воздействующие на тепло- и массообменные процессы в жидкости на структуру и свойства твердых тел, а также на скорость и качество химических реакций [2]. С этой целью нами проведены эксперименты по изучению влияния ультразвука на процесс окисления парафинового углеводорода в присутствии никель нафтената, которая была синтезирована в лабораторных условиях по методике, приведенной в литературе [3]. 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, с объемом цилиндра 240.21см$^3$ [4].

*Аэробное окисление ундекана в присутствии $(RCOO)_2Ni$, обработанного ультразвуком (T = 135-140$^o$C)*

| Кол.воздуха, атм | Катал. | Кол. кат., % | УЗО, мин | Продол. реак., час | К. ч. оксидата, мгКОН/г | СЖК | | ОСЖК | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | Выход, % | К.ч. мг КОН/г | Выход, % | К.ч. мг КОН/г |
| 40 | - | - | - | 12 | 34.2 | 1.4 | - | 0.3 | - |
| 24 | $(RCOO)_2Ni$ | 0.1 | 1.0 | 6.5 | 42.48 | 1.5 | 149.5 | 7.8 | 150.1 |

*СЖК – синтетические жирные кислоты; ОСЖК – оксисинтетические жирные кислоты; К.ч. – кислотное число*

В результате экспериментов установлено, что ультразвук благоприятствует ускорению химических реакций в аэробном окислении ундекана, где время проведения реакции

сократилось в 2 раза, т.е. с применением УЗО реализуется концентрация энергии в среде и во времени, что способствует улучшению технологических параметров реакции.

**Литература:**

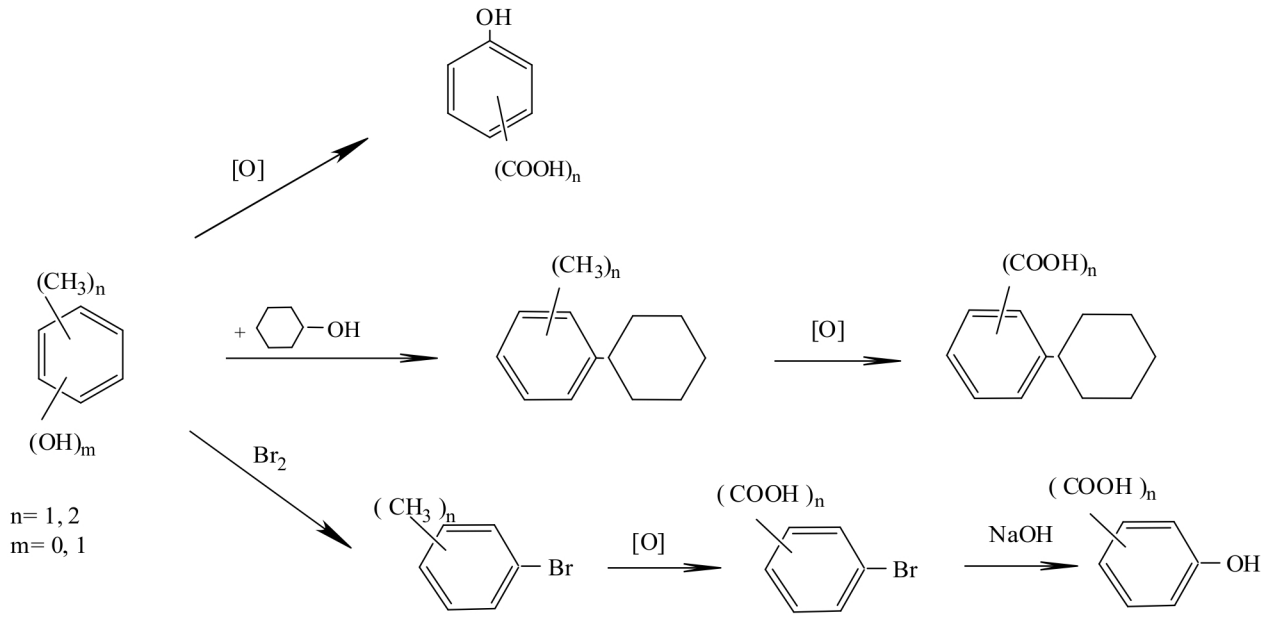
[1] Промтов М.А. Перспективы применения кавитационных технологий для интенсификации химико-технологических процессов // Вестник ТГТУ. 2008. Том 14. № 4. С. 861
[2] С.В. Лановецкий, Д.И. Зыков, В.З. Пойлов Оценка влияния ультразвукового воздействия на дисперсные характеристики оксида магния // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета Химическая технология и биотехнология. 2010. № 11. С. 62-69.
[3]. 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
[4]. 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-IV-7
# Промышленные катализаторы всинтезе кислородсодержащих производных бензола

Кошель С.Г., Лебедева Н.В., Кошель Г.Н.
*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ярославский государственный технический университет», Ярославль, Россия*
*koshelgn@ystu.ru*

Разработаны научные и прикладные аспекты приемлемых для промышленного производства процессов получения гидроксильных и карбоксильных производных бензола, которые находят широкое применение в качестве мономеров для термостойких полимеров [1], красителей, лекарственных препаратов, биологически активных веществ [2].

Характерной особенностью предложенных методов является использование доступного нефтехимического сырья - бензола, его алкильных производных, простейших фенолов, циклогексанола, а также применение хорошо апробированных в технологии органического синтеза процессов жидкофазного каталитического окисления и алкилирования.




Рассмотрены следующие пути возможных превращений алкилзамещенных производных бензола и фенола:

1) Жидкофазное каталитическое окисление метилфенолов до оксибензойных и оксифталевых кислот. Наибольший интерес среди них представляют п-оксибензойная и 5-оксиизофталевая кислоты, которые являются перспективными мономерами в производстве новых типов жидкокристаллических и термостойких полимеров [3].

2) Алкилирование метилбензолов циклогексанолом с последующим окислением синтезированных циклогексилзамещенных метилбензолов, причем, в зависимости от

условий осуществления процесса окисления, можно получить метилфенолы и циклогексанон, а также циклогексилбензойные кислоты.

3) Бромирование метилбензолов с последующим окислением метильных групп до карбоксильных и замещением бромида на гидроксил.

Изучены все стадии рассмотренных процессов, выбраны условия, позволяющие получать целевые продукты с максимально возможными выходами.

**Литература:**

[1] Волохина А.В., Годовский Ю.А., Кудрявцев Г.И. и др. Жидкокристаллические полимеры / под ред. Н.А. Плате. М.: Химия, 1988. 416 с.
[2] Брагинский О.Б. Мировая нефтехимическая промышленность. М: Наука, 2003. 556 с.
[3] Хасбулатова З.С., Микитаев А.К. // Журнал Пластические массы. 2012. № 5. С.27-29.

## ЗД-IV-8
## Элементный состав отработанного катализатора крекинга ОМНИКАТ 210-П

Микаил-заде З.М.[1], Гусейнова Э.А.[2], Мурсалова Л.А.[1], Сафарова С.Р.[1]
*1 – Научно-исследовательский институт «Геотехнологические проблемы нефти, газа и химии», Азербайджанский университет нефти и промышленности, Баку, Азербайджан*
*2 – Азербайджанский университет нефти и промышленности, Баку, Азербайджан*
*zulya5555@mail.ru*

Учитывая жесткость технологического режима и постепенное утяжеление нефтяного сырья каталитического крекинга к причинам, влекущим к дезактивации катализаторов приковано пристальное внимание ученых. Несмотря на тщательный подбор технологического режима и условий регенерации в каждом конкретном случае, постепенное падение активности свидетельствуют, что в ходе процесса крекинга имеет место как обратимая, так и необратимая дезактивация катализатора металлами.

Целью настоящей работы является изучение элементного состава отработанного промышленного цеолитсодержащего катализатора крекинга ОМНИКАТ 210-П.

Элементный состав образцов изучались методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе JEOL JSM-6610 LV с разрешением по решетке 0,14 нм (со встроенным EDX-анализатором (EDS, Genesis 4000, с применением Si(Li) детектора) при ускоряющем напряжении 100 кВ.

Таблица

Элементный анализ цеолитсодержащего катализатора ОМНИКАТ 210-П

| Образцы | Элементы, % мас. | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Al | Si | Cl | Ca | Ti | Cr | Ni | Fe | O |
| До процесса | 25.61 | 22.73 | 0.71 | - | 1.00 | - | - | 0.48 | 49.47 |
| P-1 | 17.85 | 28.42 | - | 0.19 | 0.51 | 0.29 | 0.29 | 2.77 | 49.68 |
| P-2 | 22.55 | 25.08 | - | 0.17 | 0.79 | 0.18 | 0.25 | 1.26 | 49.73 |

Как видно из полученных данных (таблица), элементный анализ микросферического катализатора ОМНИКАТ-210П до участия в процессе содержит 6 элементов, из которых хлор был использован в качестве модификатора. После пребывания в реакционном пространстве (P-1) хлор исчезает, но появляются Cr и Ni. После регенерации (P-2) в состав катализатора входят все те же 8 элементов, но содержание элементов изменилось. Так, после того, как катализатор находился в контакте с сырьем в зоне реактора, содержание Ca составляло 0.19%, на выходе из регенератора – 0.17%, Cr – 0.29% на выходе из реактора и 0.18%, количество Ni снижается с 0.29% до 0,25% после регенератора соответственно.

Таким образом, в ходе проведенных исследований элементного состава отработанного промышленного катализатора крекинга ОМНИКАТ 210-П было обнаружено, что после контакта с вакуумным газойлем поверхность катализатора обогащается такими металлами как Ca, Cr и Ni, при этом Cl исчезает. После регенерации содержание металлов хотя и уменьшается, но не существенно. Вероятно, тяжелые металлы, осаждаясь на поверхности, блокируют активные центры катализатора, снижая его активность и селективность по

целевым продуктам. Это в свою очередь хорошо согласуется с литературными данными[1,2] и отмеченным нами в работах [3,4] снижением выхода высокооктанового бензина, пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракции на фоне увеличения количества водорода и сухих газов (метана, этана).

**Литература:**

[1] Масагутов Р.М. Алюмосиликатные катализаторы и изменение их свойств при крекинге нефтепродуктов М.: Химия, 1975. – 272 с.
[2] Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа. Учебное пособие для вузов. Гилем, Уфа, 2002 г., 672 стр.
[3] Əcəmov K.Yu., Hüseynova E.Ə., Mikayıl-zadə Z.M., Əsgərova M.N. //Azərbaycan milli elmlər akademiyasi Gəncə bölməsi «Xəbərlər məcmuəsi» № 2 (76), 2019, c.69-76
[4] Adzhamov K.Yu., Guseinova E.A., Mursalova L.A., Safarova S.R.//Azerbaijan Chemical Journal, 2020, N1,p.77-81

# ЗД-IV-9
# Разработка промышленной технологии железомолибденового катализатора для получения формальдегида из метанола

Синицин С.А.[1], Гаврилов Ю.В.[1], Половинкин М.А.[1], Костюченко В.В.[2], Водолеев В.В.[2]
*1 – Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*
*2 – АО «Техметалл 2002», Кировоград, Россия*
*sergeysinit@rambler.ru*

Формальдегид крупнотоннажный продукт основного органического синтеза, получаемый обычно в виде 37-50 % водного раствора. Практически единственный промышленный способ получения формальдегида каталитическое окисление метанола кислородом воздуха. В России ежегодно производится свыше 2 млн. тонн продукта. Основными катализаторами являются серебро на носителе или катализатор на основе оксидов железа и молибдена. Основной тенденцией развития производства является увеличение доли производимого формальдегида с использованием высокоактивного железомолибденового (ЖМК) катализатора состава $Fe_2(MoO_4)_3+MoO_3$ с соотношением Mo:Fe = 2-2,5. Катализатор эксплуатируется в промышленных трубчатых реакторах (число труб до 4000 шт., диаметр труб 20 мм.). Монопольными производителями и поставщиками этого катализатора на мировой рынок и в Россию являются фирмы Clariant (Швейцария), Perstorp (Швеция) и Haldor Topse (Дания). Сейчас по на заводах России используются только импортные катализаторы с насыпной плотностью 900-1000 кг/м$^3$. Зерна катализатора имеют форму трубки с торцевыми выемками: толщина стенки 1-1,25 мм, диаметр 4,5-5 мм, длина 3-5 мм. Вследствие сложной формы катализаторы производятся методом таблетирования. Совершенствование данных катализаторов идет по пути уменьшения насыпной плотности катализатора, увеличения геометрической поверхности зерна и порозности их насыпного слоя. Выход целевого продукта на катализаторах ведущих производителей составляет 95-98% при 350$^0$С и объемной скорости - 17000 ч$^{-1}$. Основными недостатками импортных катализаторов являются высокая цена и низкая механическая прочность. Кроме того высокое давление формования при таблетировании ухудшает пористую структуру зерен.

Недостатки импортных катализаторов могут быть устранены при переходе на экструзионное формование ЖМК катализатора. Разработанная авторами технология включает в себя следующие основные технологические стадии:

1. Приготовление шихты катализатора стандартным способом - путем осаждения из водного раствора прекурсоров с последующим фильтрованием и сушкой осадка, либо комбинированным способом, апробированным авторами - сжиганием концентрированного водного раствора прекурсоров в присутствии стабилизаторов.

2. Формование шихты каталитической композиции со связующим на шнековом экструдере, с получением гранул катализатора широкого ряда типоразмеров - трубок или ребристых гранул диаметром 3,5-4 мм и толщиной стенки (или ребра) менее 1 мм. Полученные типоразмеры гранул катализатора снижают влияние пристеночного эффекта на

температурный профиль газового потока в осевом направлении и улучшают теплообмен в радиальном направлении.

3. Сушка и обжиг гранул катализатора при температуре $450^0$

Получаемый по разработанной авторами технологии катализатор обладает высокой механической прочностью в 10 раз выше прочности импортных катализаторов, а технология формования экструзией значительно проще, экономичней и производительней, в сравнении с таблетированием.

# ЗД-IV-10
# Оптимизация каталитического роста однослойных углеродных нанотрубок с помощью методов машинного обучения

Хабушев Э.М.[1,2], Красников Д.В.[1], Новиков И.В.[1], Яковлев В.Я.[1], Заремба О.Т.[1], Гольдт А.Е.[1], Насибулин А.Г.[1,2]

*1 – Сколковкий институт науки и технологии, Москва, Россия*

*2 – Университет Аалто, Эспоо, Финляндия*

*eldar.khabushev@skoltech.ru*

В настоящее время метод аэрозольного химического осаждения из газовой фазы на поверхности катализатора рассматривается как один из наиболее перспективных подходов для каталитичекого получения высококачественных однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ) – класса материалов с перспективой широкого применения в самых передовых областях науки и технологии. К преимуществам данного метода можно отнести отличную масштабируемость, высокое качество производимого материала, а также возможность осаждения как тонких пленок так и индивидуальных ОУНТ на практически любую поверхность, что открывает отличные перспективы для создания компонентов электронных и оптических устройств [1]. Кроме того, аэрозольный синтез позволяет управлять свойствами ОУНТ посредством настройки газового состава. Однако, отсутствие однозначной модели, описывающей механизм роста нанотрубок, осложняет определение количественной связи между условиями синтеза и параметрами ОУНТ, и, как следствие, препятствует точному контролю их свойств. В самом деле, несмотря на то, что основные особенности роста ОУНТ уже изучены, многопараметричность процессов, происходящих в ходе синтеза, а именно: активации катализатора, роста и терминации нанотрубок, происходящих в газовой фазе, препятствует применению классических методов для регулирования синтеза и актуализирует разработку новых подходов.

Машинное обучение зарекомендовало в качестве эффективного инструмента для решения сложных многопараметрических задач. В данной работе мы описываем применение численных моделей машинного обучения для обработки экспериментальных данных, полученных с использованием аэрозольного метода каталитического синтеза ОУНТ, основанного на термическом разложении ферроцена (предшественник катализатора) и реакции Будуара на поверхности наночастиц железного катализатора, формирующихся в газовой фазе. Нами продемонстрирован синтез ОУНТ с предсказываемыми свойствами, а именно: выход, диаметр и дефектность, с точностью до 4%. Для этого мы разработали предсказательную модель на основе искусственной нейронной сети (с пятью входными и тремя выходными параметра) и обучили ее на предварительно обработанных данных, состоящих из условий эксперимента (температура и состав газовой смеси), подстраивая гиперпараметры модели для достижения ее наилучшего качества [2]. Для демонстрирования превосходства численных методов над традиционной оптимизацией синтеза методом проб и ошибок мы также решили задачу регрессии с целью уточнить условия синтеза для оптимизации свойства пленок ОУНТ в качестве прозрачного и проводящего материала (Рис 1).

Такой подход позволил нам производить тонкие пленки ОУНТ (прозрачные электроды) с эквивалентным поверхностным сопротивлением (при 90% пропускания на длине волны 550 нм) 39 Ом/□ – что является одним из самых низких значений в области, достигнутых до сих пор [3]. Собранный набор данных, подкрепленный экспериментальным доказательством концепции, лег в основу более тонкой оптимизации других характеристик ОУНТ, управляемым алгоритмами машинного обучения.

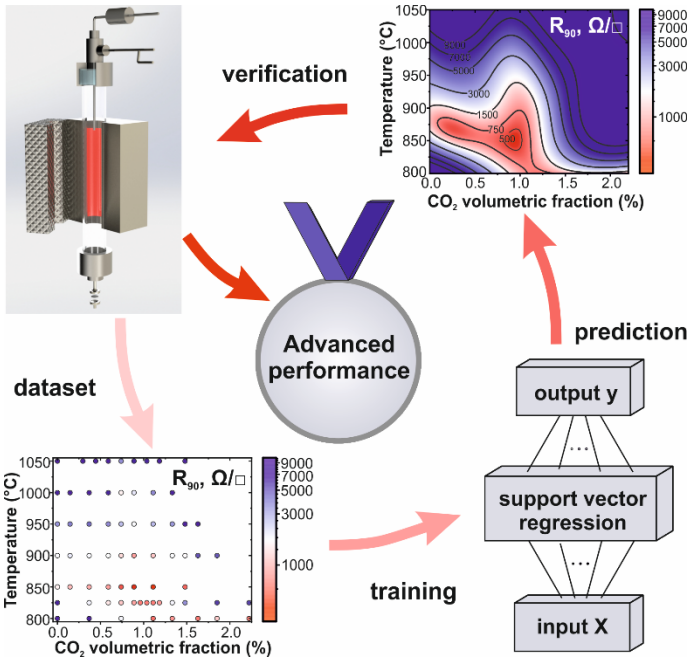



*Рис. 1. Схема оптимизации эквивалентного поверхностного сопротивления пленок ОУНТ при помощи машинного обучения [3].*

Таким образом, наши результаты обосновывают эффективность применения машинного обучения для каталитического роста ОУНТ с высокоточным контролем их выходных характеристик, что является ключевым шагом на пути к их широкому внедрению в технологию. Продемонстрированное конкурентоспособное качество прозрачного и проводящего материала, полученного с использованием простой лабораторной установки, свидетельствует о том, что результаты могут быть значительно улучшены путем разработки более сложной промышленной системы с обратной связью и использованием алгоритмов машинного обучения с подкреплением в рамках концепции умного (SMART) реактора.

**Благодарности:** Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда № 20-73-10256.

**Литература:**

[1] Nasibulin A., Kaskela A., Mustonen K., Anisimov A., Ruiz V., Kivistö S., Rackauskas S., Timmermans M., Pudas M., Aitchison B., Kauppinen M., Brown D., Okhotnikov O., Kauppinen E. // ACS Nano. 2011. 5. 3214–3221.

[2] Iakovlev V.Y., Krasnikov D. V., Khabushev E.M., Kolodiazhnaia J. V., Nasibulin A.G. // Carbon N. Y. 2019. 153. 100–103.

[3] Khabushev E.M., Krasnikov, D. V. Zaremba O. T., Tsapenko A. P., Goldt A. E., Nasibulin A. G. // J. Phys. Chem. Lett. 2019. 10. 6962–6966.

# ЗД-IV-11
# Особенности аммиачно-карбонатной технологии промышленных катализаторов

Шаркина В.И., Серегина Л.К.
*ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР» Новомосковск, Россия*
*vesat@yandex.ru*

Одним из основных способов производства промышленных катализаторов является метод соосаждения, положительным моментом которого является одновременное высаживание соответствующих солей при добавлении осадителя с образованием предшественников - каталитически активных соединений. Однако стадия сососаждения сама по себе довольно сложная. Это сохранение заданного постоянства pH, определенных свойств осадителя и необходимых условий дальнейшей кристаллизации. Кроме того, возникает необходимость в промывании образовавшего осадка, что влечет наличие большого количества загрязненных сточных вод.

Исключить недостатки и извлечь преимущества из других методов приготовления катализаторов (смешения, пропитки) возможно, используя аммиачно-карбонатный способ, суть которого в применении аммиачно-карбонатного раствора (АКРа). В нем растворяются соединения меди, цинка, никеля и др. [1], широко используемые в технологии промышленных катализаторов: в конверсии оксида углерода, в синтезе метанола, в гидрировании органических соединений, в разложении метанола в водно-метанольной фракции и в других каталитических процессах.

Нагрев АКРа с аммиакатами меди и цинка приводит к одновременному разрушению соответствующих комплексов с образованием не требующего промывания осадка – сложных взаимозамещенных двойных солей гидроксокарбонатов меди и цинка, свойства которых близки к гидроксокарбонатам, полученным соосажденным нитратно-карбонатным методом [2]. Прокаливание полученных гидроксокарбонатов в зависимости от температуры способствуют образованию взаимозамещенных оксидов меди и цинка, которые обладают высокой дисперсностью и активностью [3]. Так, при термолизе механической смеси гидроксокарбонатов меди и цинка по мере повышения температуры прокаливания от 320 до 620 $^{o}$C наблюдается рост кристаллитов активного компонента (CuO) от 115 до 390 Å, оксида цинка от 100 до 490 Å, при прокаливании гидроксокарбонатов по аммиачно-карбонатной технологии – от 90 до 200 Å у CuO и от 80 до 180 Å у ZnO соответственно.

Помимо соединений меди и цинка для увеличения термостабильности и удельной поверхности в производстве медьсодержащих катализаторов применяют соединения алюминия (чаще всего $\gamma$-оксид алюминия), которые обладают ограниченной растворимостью в аммиачно-карбонатном растворе. Если суспензию оксида алюминия в растворе аммиакатов меди и цинка отделить от растворенной части, то осадок, прокаленный при 400 – 420 $^{o}$C представляет собой не механическую смесь, а сложное соединение шпинельной структуры ($(Cu_xZn_{1-x})Al_2O_4$), а в растворенной части помимо ионов меди и цинка присутствуют ионы алюминия, которые при разрушении аммиакатов внедряются в слоистую структуру

гидроксокарбоната цинка с образованием обогащенного ионами меди активного предшественника – гидроксоалюмината цинка.

Таким образом, активный оксид алюминия в аммиачно-карбонатной технологии способствует увеличению удельной поверхности и образованию сложных соединений, увеличивая активность и термостабильность катализатора в целом.

Получение сложных взаимозамещенных предшественников и получение после прокаливания высокодисперсных и термостойких медьсодержащих компонентов позволило разработать по относительно простой аммиачно-карбонатной технологии ряд промышленных катализаторов. Например, катализатор конверсии оксида углерода (НИАП-06-06), загруженный на установку получения водорода показал высокие эксплуатационные показатели в Уфе. Приготовлена и подготовлена для испытаний опытно-промышленная партия синтеза метанола. Разработан катализатор очистки водометанольной фракции от метанола [4].

При добавлении в суспензию аммиакатов меди, цинка и активного оксида алюминия раствора хромовой кислоты после прокаливания полученной массы образуются замещенные хромат-хромитные соединения меди и цинка, что способствует высоким показателям по активности, термостабильностии и сохранению прочности. Так, был разработан катализатор конверсии оксида углерода НТК-9, который эксплуатировался в агрегате синтезе аммиака в процессе конверсии оксида углерода в Тольятти в течение 8 лет. Катализатор НТК-4 [5, 6] используется в настоящее время в процессе получения защитных атмосфер в металлургии в Магнитогорске.

**Литература:**

[1] Пат. РФ № 2043301 С1. Способ получения основных углекислых солей меди, цинка, никеля и кобальта и их оксидов / Аксенов Н.Н., Шаркина В.И., Соболевский В.С., Травин Л.В. Заявка № 4949670/26 от 25.06.1991 опубл. 10.09.1995.

[2] Khassin A.A. Pelipenko V. MinyukovaT. P. Zaikovskii V.I. Kochubey D.I. YurievaT.M. Planar defect of the nano-zink oxide as site for stabilization of the copper active species in Cu/ZnO catalysts // Catalysis Today. 2006. V. 112. P. 143-147.

[3] Андросов Н.Н., Голосман Е.З., Нечуговский Н.И., Мамаева И.А. // Научные основы приготовления и технологии катализаторов, Новосибирск, ИК СО РАН. 2000. С. 94-95.

[4] ТУ 2175-011-83940154-2009 Катализатор разложения метанола.

[5] ТУ 113-03-2001-91 Катализатор низкотемпературной конверсии оксида углерода.

[6] Пат. РФ 2642788 С1. Способ получения медьцинкхромалюминиевого катализатора / Шаркина В.И. Серегина Л.К., Щанкина В.Г. Заявка № 2016149025 от 13.12.2016, опубл. 26.01.2018. Бюл. №3.

# ЗД-IV-12
# Численное решение систем уравнений для математического описания реактора синтеза МТБЭ

Дубовцев Д.А.[1], Еникеева Л.В.[2], Губайдуллин И.М.[1]
*1 – Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа, Россия*
*2 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*
*dubovcev2@yandex.ru, leniza.enikeeva@yandex.ru*

Метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ) – эффективный нетоксичный высокооктановый компонент. Применение МТБЭ позволяет производить высокооктановый бензин на основе широкой гаммы базового бензина. Для производства МТБЭ используется реактор адиабатического типа. Моделирование реактора является актуальной задачей, решение которой позволяет составить адекватную математическую модель процесса, протекающего в реакторе, и как следствие, четко регулировать свойства получаемого продукта.

Для моделирования реактора синтеза МТБЭ было решено использовать диффузионную модель. Эта модель описывает реальную гидродинамическую ситуацию в проточном реакторе как некий промежуточный случай между режимами идеального перемешивания и вытеснения [1]. Модель учитывает неравномерность распределения параметров процесса по объему устройства, а также наличие перемешивания среды в осевом направлении [2].

В реальном реакторе перемешивание происходит как в продольном, так и в радиальном направлениях, но учет этих типов диффузии сильно усложняет уравнения диффузионной модели [3]. Поэтому предполагается, что распределение концентрации равномерно в радиальном направлении, а диффузия происходит только вдоль оси реактора. Перенос вещества из-за турбулентной и тайлеровской диффузии можно описать уравнениями, аналогичными уравнению для молекулярной диффузии, но со своими собственными коэффициентами. Разделить эти типы диффузии экспериментально невозможно, поэтому их целесообразно объединить в один коэффициент - коэффициент продольной диффузии $D_L$. Это единственный параметр однопараметрической модели диффузии. Если учесть диффузию в радиальном направлении, введя коэффициент $D_R$, то реактор будет описываться двухпараметрической диффузионной моделью [4].

Расчеты по этой модели намного сложнее, чем по ячеечной. Аналитическое решение уравнения диффузионной модели возможно только для стационарного реактора, в котором протекает реакция первого порядка, а ее скорость линейно зависит от концентрации. Уравнение имеет вид:

$$-w_z \frac{dC_A}{dz} + D_L \frac{d^2C_A}{dz^2} - kC_A = 0 \qquad (1)$$

Далее в этой статье мы рассмотрим модель, которая учитывает изменения температурных и концентрационных профилей [5].

Из-за мягких температурных профилей и незначительных различий (как температуры, так и концентрации) между объемным жидким катализатором и твердым катализатором, для

описания поведения реактора была выбрана псевдогомогенная модель. Эта модель, описывающая только осевой профиль радиально усредненных температур и концентраций

$$\varepsilon \frac{\partial C_i}{\partial t} + w\frac{\partial C_i}{\partial z} - D_{EZ}\frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} = -\sum_{j=1}^{N} \nu_{ji}\dot{\xi}v_j\left(C_i, T\right), \quad (2)$$

$$\overline{C_p}\rho\frac{\partial T}{\partial t} + w\sum_{i=1}^{N_I} C_i C_{pi}\frac{\partial T}{\partial z} - \lambda_{EZ}\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = \\ = \sum_{j=1}^{N_R} -\Delta_R H_j \dot{\xi}v_j\left(C_i, T\right) - \frac{4U_W}{d_R}\left(T - T_C\right) \quad (3)$$

где $C_i$ – концентрация компонента $i$ в жидкой фазе, $T$ – температура жидкости, $\varepsilon$ – пористость, $C_p$ – средняя теплоемкость слоя, $\rho$ – плотность среды слоя, $w$ – приведенная скорость жидкости, $C_{pi}$ – мольная теплоемкость. компонента $i$, $D_{EZ}$ – коэффициент осевой дисперсии, $\lambda_{EZ}$ – осевая теплопроводность, $U_W$ – общий коэффициент теплопередачи, диаметр реактора $dR$, $T_C$ – температура охлаждающей среды, $z$ – осевое положение в реакторе, $t$ – время, $v_{ji}$ – стехиометрические коэффициенты $i$-го компонента в $j$-й реакции, $\xi_{Vj}$ – скорость химической реакции, $\Delta_R H_j$ – энтальпия реакции. Граничные условия приведены для $z = 0$

$$w^F C_i^F = wC_i - D_{EZ}\frac{dC_i}{dz}, \quad (4)$$

$$w^F \sum_{i=1}^{N_I} C_i^F C_{pi} T^F = w\sum_{i=1}^{N_I} C_i C_{pi} T - \lambda_{EZ}\frac{dT}{dz}, \quad (5)$$

а при $z = L$

$$\frac{dC_i}{dz} = 0, \frac{dT}{dz} = 0, \quad (6)$$

где $w^F$ – приведенная скорость жидкости на входе в реактор, $C_{Fi}$ – концентрация компонента $i$ в сырье, $T^F$ – температура сырья, $L$ – длина реактора.

Начальные условия следующие

$$t = 0,\ C_i = C^0_i,\ T = T^0$$

Математическая модель для описания поведения реактора с неподвижным слоем слоя состояла из набора шести уравнений в частных производных (пять балансов массы отдельных компонентов плюс баланс энтальпии) [6].

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 21-71-20047

**Литература:**

[1] Gubaydullin I.M., Nurislamova L.F. // Journal of Mathematical Chemistry. 2017. T.55(9). C. 1-14
[2] Gubaydullin I.M., Nurislamova L.F. // Chemical Product and Process Modeling. 2014. T 9(2).
[3] Koledina K.F., Safin R.R. // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 2015. T. 117(1).
[4] Mertay R., Smoszna A. // International Journal of Chemical Reactor Engineering. T. 10(1).
[5] Ahmed S.A., Ahmad S.A. // Indian Journal of Chemical Technology. T. 27(3). C. 210-218.
[6] Labovský J. // Chemical Papers. 2008. T.62 (1). C. 51–57

## Список участников


**Абуткина Елена Наилевна**
ООО «НКЦ «ЛАБТЕСТ»
Москва, Россия
lena@lab-test.ru

**Агагусейнова Минира Магомедали**
Азербайджанский Государственный Университет
Нефти и Промышленности
Баку, Азербайджан
minira_baku@yahoo.com

**Агафонов Юрий Анатольевич**
Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН
Москва, Россия
plassey@mail.ru

**Аглиуллин Марат Радикович**
Институт нефтехимии и катализа РАН
Уфа, Россия
maratradikovich@mail.ru

**Аетов Алмаз Уралович**
Казанский национальный исследовательский
технологический университет
Казань, Россия
aetovalmaz@mail.ru

**Азимова Гюнел**
Институт катализа и неорганической химии
им. акад. М. Нагиева НАН Азербайджана
Баку, Азербайджан

**Акимов Аким Семенович**
Институт химии нефти СО РАН
Томск, Россия
zerobox70@mail.ru

**Алдошин Сергей Михайлович**
Институт проблем химической физики РАН
Черноголовка, Россия
aldoshin@icp.ac.ru

**Алексеева Мария Валерьевна**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
bykova@catalysis.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

**Аминев Тимур Ришатович**
Санкт-Петербургский государственный университет
Санкт-Петербург, Россия
8919300@gmail.com

**Анаников Валентин Павлович**
Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН
Москва, Россия
val@ioc.ac.ru

**Андреева Юлия Александровна**
Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова
Москва, Россия
juliaandreeva96@yandex.ru

**Андрусенко Елена Владимировна**
Тюменский государственный университет
Тюмень, Россия
elena.asu@bk.ru

**Аникина Анастасия Станиславовна**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
anikina@catalysis.ru

**Антипов Илья Евгеньевич**
ЗАО "Нижегородские сорбенты"
Нижний Новгород, Россия
antipov@nsorbent.ru

**Арапова Марина Васильевна**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
arapova@catalysis.ru

**Арапова Ольга Владимировна**
Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Москва, Россия
arapovaov@gmail.com

**Арефьев Илья Александрович**
Институт нефтехимии и катализа РАН
Уфа, Россия
purgonga@gmail.com

**Арефьева Ольга Дмитриевна**
Дальневосточный Федеральный Университет
Владивосток, Россия
arefeva.od@dvfu.ru

**Артемьева Анна Сергеевна**
Институт нефтехимии и катализа РАН
Уфа, Россия
artones@mail.ru

**Астахов Александр Владимирович**
Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова
Новочеркасск, Россия
astakhow@mail.ru

**Афинеевский Андрей Владимирович**
Ивановский государственный химико-технологический университет
Иваново, Россия
afineevskiy@mail.ru

**Афокин Михаил Иванович**
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
Москва, Россия
m_afokin@ips.ac.ru

**Афонникова Софья Дмитриевна**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
afonnikova@catalysis.ru

**Ахмадуллина Наиля Сайфулловна**
Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН
Москва, Россия
nakhmadullina@mail.ru

**Ахмед Мостафа Исмаил Фарид**
Казанский федеральный университет
Казань, Россия
mostafaepri2013@gmail.com

**Ашаткина Мария Александровна**
Самарский государственный технический университет
Самара, Россия
1998.mashka-ashatkina@mail.ru

**Бадмаев Сухэ Дэмбрылович**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
sukhe@catalysis.ru

**Бадырова Наталия Моисеевна**
Иркутский национальный исследовательский технический университет
Иркутск, Россия
n.m.badyrova@istu.edu

**Байгильдин Ильнур Галимович**
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Москва, Россия
i.baygildin@bk.ru

**Бакшеев Евгений Олегович**
ООО "Экоальянс"
Новоуральск, Россия
rzmetall102@gmail.com

**Бандурист Павел Сергеевич**
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Москва, Россия
banduristpavel@gmail.com

**Барабанов Артем Александрович**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
barabanov@catalysis.ru

**Бауман Юрий Иванович**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
bauman@catalysis.ru

**Бекмухамедов Гияз Эдуардович**
Казанский федеральный университет
Казань, Россия
giyjaz413@rambler.ru; giyjaz413@yandex.ru

**Белецкая Ирина Петровна**
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Москва, Россия
beletska@org.chem.msu.ru

**Белик Юлия Алексеевна**
Томский государственный университет
Томск, Россия
belik99q@gmail.com

**Беликов Максим Леонидович**
Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
Апатиты, Россия
m.belikov@ksc.ru

**Белинская Наталия Сергеевна**
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Томск, Россия
ns_belinskaya@sibmail.com

**Белопухов Евгений Александрович**
Центр новых химических технологий ИК СО РАН
Омск, Россия
eugebel@ihcp.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

**Бердникова Полина Вениаминовна**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
polina@catalysis.ru

**Беспалко Юлия Николаевна**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
bespalko@catalysis.ru

**Бикмеева Альмира Халиловна**
Институт нефтехимии и катализа РАН
Уфа, Россия
almira.bikmeeva@gmail.com

**Бикметова Лилия Индусовна**
Центр новых химических технологий ИК СО РАН
Омск, Россия
lbikmetova@mail.ru

**Бобкова Татьяна Викторовна**
Центр новых химических технологий ИК СО РАН
Омск, Россия
tvchern@ihcp.ru

**Боброва Наталия Александровна**
Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова
Москва, Россия
nat.bobrowa@yandex.ru

**Богдан Виктор Игнатьевич**
Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН
Москва, Россия
vibogdan@gmail.com

**Богомолова Татьяна Сергеевна**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
bts@catalysis.ru

**Боев Севастьян Сегеевич**
РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина
Москва, Россия
sevastyaaan@mail.ru

**Болтенков Вадим Владимирович**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
vadim_boltenkov@mail.ru

**Бордаев Эдуард Баатрович**
МИРЭА - Российский технологический университет
Москва, Россия
bordaev.ed@gmail.com

**Борецкая Августина Вадимовна**
Казанский федеральный университет
Казань, Россия
ger-avg91@mail.ru

**Борисов Денис Дмитриевич**
Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН
Москва, Россия
fantom-321@yandex.ru

**Борисова Ирина Александровна**
Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН
Москва, Россия
irdbor@mail.ru

**Борисова Татьяна Николаевна**
Ивановский государственный химико-
технологический университет
Иваново, Россия
borisova.tat.n@gmail.com

**Бородинкина Екатерина Николаевна**
ООО "РН-Драгмет"
Москва, Россия
borodinkinaen@rndm.rosneft.ru

**Боронин Андрей Иванович**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
boronin@catalysis.ru

**Борщ Вячеслав Николаевич**
Институт структурной макрокинетики и проблем
материаловедения РАН
Черноголовка, Россия
borsch@ism.ac.ru

**Ботин Андрей Арсеньевич**
АО "Всероссийский научно-исследовательский
институт по переработке нефти"
Москва, Россия
botin-andrey@mail.ru

**Бочков Максим Александрович**
Казанский национальный исследовательский
технологический университет
Казань, Россия
m.a.bochkov@gmail.com

**Бугаев Арам Лусегенович**
Международный исследовательский институт
интеллектуальных материалов
Южного федерального университета
Ростов-на-Дону, Россия
arambugaev@gmail.com

**Бугрова Татьяна Александровна**
Томский государственный университет
Томск, Россия
bugrova.tatiana@gmail.com

**Будаев Жаргал Баирович**
Томский государственный университет
Томск, Россия
budaev17@mail.ru

**Будкин Игорь Валерьевич**
ООО «Сигм плюс инжиниринг»
Москва, Россия
i.budkin@siplus.ru

**Будникова Юлия Германовна**
Институт органической и физической химии
им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН
Казань, Россия
yulia@iopc.ru

**Булавченко Ольга Александровна**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
isizy@mail.ru

**Бумагин Николай Александрович**
Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова
Москва, Россия
bna51@mail.ru

**Буруева Дудари Баировна**
Институт «Международный томографический
центр» СО РАН
Новосибирск, Россия
burueva@tomo.nsc.ru

**Бухтияров Андрей Валерьевич**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
avb@catalysis.ru

**Бухтияров Валерий Иванович**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
vib@catalysis.ru

**Бухтиярова Галина Александровна**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
gab@catalysis.ru

**Бычков Виктор Юрьевич**
ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семенова РАН
Москва, Россия
bychkov@chph.ras.ru

**Валеев Константин Радикович**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
valeev@catalysis.ru

**Ван Ячжоу**
Новосибирский государственный университет
Новосибирск, Россия
wangyazhou@yandex.ru

**Варламова Наталья Ивановна**
Центральный институт авиационного
моторостроения им. П.И. Баранова
Москва, Россия
nivarlamova@ciam.ru

**Варфоломеев Михаил Алексеевич**
Казанский федеральный университет
Казань, Россия
Mikhail.Varfolomeev@kpfu.ru

**Васильев Александр Викторович**
Санкт-Петербургский государственный
лесотехнический университет
Санкт-Петербург, Россия
aleksvasil@mail.ru

**Васильева Марина Сергеевна**
Дальневосточный Федеральный Университет
Владивосток, Россия
vasileva.ms@dvfu.ru

**Васильева Элина Алексеевна**
Казанский национальный исследовательский
технологический университет
Казань, Россия
elina.vasiljeva@mail.ru

**Васютин Павел Романович**
ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семенова РАН
Москва, Россия
vasytinpavel@yandex.ru

**Вахин Алексей Владимирович**
Казанский федеральный университет
Казань, Россия
vahin-a_v@mail.ru

**Ведерников Олег Сергеевич**
ПАО «Газпром нефть»
Санкт-Петербург, Россия
VEDERNIKOV.OS@gazprom-neft.ru

**Веретельников Кирилл Викторович**
ООО "Газпромнефть-Каталитические системы"
Омск, Россия
Veretelnikov.KV@omsk.gazprom-neft.ru

**Верниковская Надежда Викторовна**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
vernik@catalysis.ru

**Веселов Григорий Борисович**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
g.veselov@g.nsu.ru

**Вильданов Азат Фаридович**
АО "Волжский научно-исследовательский институт углеводородного сырья"
Казань, Россия
vniius.4lab@mail.ru

**Виноградов Николай Александрович**
Самарский государственный технический университет
Самара, Россия
nikkodym@gmail.com

**Водянкина Ольга Владимировна**
Томский государственный университет
Томск, Россия
vodyankina_o@mail.ru

**Волков Илья Николаевич**
Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»
Москва, Россия
ilia.volkov@outlook.com

**Волошин Ян Зигфридович**
Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН
Москва, Россия
voloshin@ineos.ac.ru

**Вормс Евгения Александровна**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
e.vorms@catalysis.ru

**Воробьева Екатерина Евгеньевна**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
catherina.vorobieva@gmail.com

**Воропаев Иван Николаевич**
ООО "НИОСТ"
Томск, Россия
voropaevin@niost.sibur.ru

**Воскресенская Кристиана Александровна**
Журнал «Мир нефтепродутов»
Санкт-Петербург, Россия
kristiana@neftemir.ru

**Восмериков Антон Александрович**
Институт химии нефти СО РАН
Томск, Россия
antonvosmerikov@gmail.com

**Врублевский Дмитрий Владимирович**
АО "СКТБ "Катализатор"
Новосибирск, Россия
vrublevskiy@catalyst.su

**Вутолкина Анна Викторовна**
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Москва, Россия
annavutolkina@mail.ru

**Габдуллин Азат Мунаварович**
Институт нефтехимии и катализа РАН
Уфа, Россия
saogabdullinsao@gmail.com

**Габриенко Антон Алексеевич**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
gabrienko@catalysis.ru

**Гаврилова Наталья Николаевна**
Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
Москва, Россия
ngavrilova@muctr.ru; gavrilovann@yahoo.com

**Гамаюрова Валентина Семеновна**
Казанский национальный исследовательский технологический университет
Казань, Россия
gamaur@kstu.ru

**Гафуров Ильшат Рафкатович**
Казанский федеральный университет
Казань, Россия
rector.info@kpfu.ru

**Гах Сергей Васильевич**
ОАО «Красноярский завод цветных металлов имени В.Н. Гулидова»
Красноярск, Россия
S.Gakh@krastsvetmet.ru

**Гейгер Виктория Юрьевна**
ООО "РН-ЦИР"
Москва, Россия
vika_geiger@mail.ru

**Герасев Александр Петрович**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
a.gerasev@ngs.ru

**Герасимов Евгений Юрьевич**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
gerasimov@catalysis.ru

**Гизятуллов Рамиль Наилевич**
Казанский федеральный университет
Казань, Россия
gramil.03@mail.ru

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

**Глыздова Дарья Владимировна**
Центр новых химических технологий ИК СО РАН
Омск, Россия
omsk-glyzdova@mail.ru

**Голинский Дмитрий Владимирович**
ООО "РИОС-инжиниринг"
Омск, Россия
d.golinsky@rios.center

**Голобородько Софья Игоревна**
Институт тонких химических технологий
имени М.В. Ломоносова РТУ МИРЭА
Москва, Россия
cheeseinthedark@gmail.com

**Голоднова Дарья Алексеевна**
Санкт-Петербургский государственный
технологический институт (технический университет)
Санкт-Петербург, Россия
golodnova.dasha@outlook.com

**Голосман Евгений Зиновьевич**
ООО "НИАП-КАТАЛИЗАТОР"
Новомосковск, Россия
evgolosman@yandex.ru

**Голубев Константин Борисович**
Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Москва, Россия
konstantin.golubev@ips.ac.ru

**Голубь Федор Сергеевич**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
fedorglb@gmail.com

**Гончарова Дарья Алексеевна**
Томский государственный университет
Томск, Россия
dg_va@list.ru

**Горбунов Дмитрий Николаевич**
Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова
Москва, Россия
suskab_91@mail.ru

**Горбунова Анна Сергеевна**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
asgorbunowa@gmail.com

**Горбунова Мария Сергеевна**
Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского
Нижний Новгород, Россия
ox-eye_daisy23@mail.ru

**Горелышева Валерия Евгеньевна**
Казанский национальный исследовательский
технологический университет
Казань, Россия
gorelyshevav@gmail.com

**Горлова Анна Михайловна**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
gorlova@catalysis.ru

**Горюнова Вероника Дмитриевна**
Иркутский национальный исследовательский
технический университет
Иркутск, Россия
veronic-g@mail.ru

**Гостева Алевтина Николаевна**
Институт химии и технологии редких элементов и
минерального сырья
Апатиты, Россия
angosteva@list.ru

**Гостьков Евгений Владимирович**
ПАО «Газпром нефть»
Санкт-Петербург, Россия
Gostkov.EV@gazprom-neft.ru

**Грабченко Мария Владимировна**
Томский государственный университет
Томск, Россия
marygra@mail.ru

**Григорьева Анна Романовна**
Национальный исследовательский Томский
политехнический университет
Томск, Россия
bar0710@mail.ru

**Григорьева Нелля Геннадьевна**
Институт нефтехимии и катализа РАН
Уфа, Россия
ngg-ink@mail.ru

**Гришин Максим Вячеславович**
ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семенова РАН
Москва, Россия
mvgrishin68@yandex.ru

**Громов Николай Владимирович**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
gromov@catalysis.ru

**Грязнов Кирилл Олегович**
Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов
Москва, Россия
gryaznovkirill@tisnum.ru

**Губайдуллин Ирек Марсович**
Институт нефтехимии и катализа РАН
Уфа, Россия
irekmars@mail.ru

**Губанова Надежда Николаевна**
НИЦ «Курчатовский Институт» - ПИЯФ
Гатчина, Россия
gubanova_nn@pnpi.nrcki.ru

**Гусев Григорий Игоревич**
Ивановский государственный химико-технологический университет
Иваново, Россия
grisha.gusev.05@mail.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

**Данилевич Владимир Владимирович**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
dvv@catalysis.ru

**Демидова Наталия Анатольевна**
ООО «Тольяттикаучук»
Тольятти, Россия
DemidovaNA@tatneft.tatar

**Демихова Наталия Руслановна**
РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина
Москва, Россия
natashademihova@icloud.com

**Денисов Сергей Петрович**
ООО "Экоальянс"
Новоуральск, Россия
spden@inbox.ru

**Докучаев Игорь Станиславович**
Самарский государственный технический университет
Самара, Россия
e2.71@mail.ru

**Докучиц Евгений Владимирович**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
oschtan@catalysis.ru

**Доленговский Егор Львович**
Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН
Казань, Россия
dolengovski@gmail.com

**Дорофеева Наталия Валерьевна**
Томский государственный университет
Томск, Россия
nv-dorofeeva@yandex.ru

**Дорохов Сергей Николаевич**
ООО НПФ «Балтийская мануфактура»
Санкт-Петербург, Россия
bm@soli.ru

**Дрибинский Борис Аркадьевич**
ООО "Сайтегра"
Москва, Россия
dribinskiy@scietegra.com

**Дробаха Григорий Сергеевич**
Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН
Москва, Россия
drgr81@mail.ru

**Друзь Дмитрий Витальевич**
ОАО «Красноярский завод цветных металлов имени В.Н. Гулидова»
Красноярск, Россия
D.Druz@krastsvetmet.ru

**Дубинец Олеся Владимировна**
Уфимский государственный нефтяной технический университет
Уфа, Россия
olesya.vladimirovna9@bk.ru

**Дубков Константин Александрович**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
dubkov@catalysis.ru

**Дубовцев Дмитрий Александрович**
Институт нефтехимии и катализа РАН
Уфа, Россия
dubovcev2@yandex.ru

**Евдокименко Николай Дмитриевич**
Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»
Москва, Россия
nikolayevdokimenko@bk.ru

**Евдокимова Елена Васильевна**
Томский государственный университет
Томск, Россия
vyshegorodtseva_elena@mail.ru

**Егоров Михаил Петрович**
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН
Москва, Россия
secretary@ioc.ac.ru

**Егорова Марина Александровна**
Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова
Новочеркасск, Россия
nina_shabelskaya@mail.ru

**Егорова Светлана Робертовна**
Казанский федеральный университет
Казань, Россия
Segorova@rambler.ru

**Елисеев Егор Александрович**
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Москва, Россия
e79067466362@yandex.ru

**Елышев Андрей Владимирович**
Тюменский государственный университет
Тюмень, Россия
a.v.elyshev@utmn.ru

**Емелин Алексей Владимирович**
Санкт-Петербургский государственный университет
Санкт-Петербург, Россия
alexei.emeline@spbu.ru

**Емельянов Михаил Алексеевич**
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН
Москва, Россия
rewival@gmail.com

**Еникеева Лениза Васимовна**
Уфимский государственный нефтяной технический университет
Уфа, Россия
leniza.enikeeva@yandex.ru

**Ершова Анна Михайловна**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
ershova@catalysis.ru

**Есева Екатерина Андреевна**
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Москва, Россия
esevakatya@mail.ru

**Журенок Ангелина Владимировна**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
angelinazhurenok@gmail.com

**Загидуллин Алмаз Анварович**
Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН
Казань, Россия
almaz_zagidullin@mail.ru

**Загидуллин Шамиль Галиевич**
Институт нефтехимии и катализа РАН
Уфа, Россия
zagidullin-shamil@mail.ru

**Загоруйко Андрей Николаевич**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
zagar47@gmail.com

**Заикин Павел Анатольевич**
Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН
Новосибирск, Россия
zaikin@nioch.nsc.ru

**Заикина Олеся Олеговна**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
omironenko@catalysis.ru

**Зайнулин Степан Михайлович**
Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова
Мирный, Россия
zaynulin.s.m@stud.s-vfu.ru

**Зайцев Александр Александрович**
ООО "Газпромнефть - Каталитические системы"
Омск, Россия
gpn-cs@omsk.gazprom-neft.ru

**Замалютин Вячеслав Вадимович**
Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова РТУ МИРЭА
Москва, Россия
zamalyutin@mail.ru

**Засыпалов Глеб Олегович**
РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина
Москва, Россия
gleb.zasypalov@mail.ru

**Зима Александра Михайловна**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
zima@catalysis.ru

**Зиядуллаев Одилжон Эгамбердиевич**
Чирчикский государственный педагогический институт
Чирчик, Узбекистан
bulak2000@yandex.ru

**Зубков Александр Вадимович**
Томский государственный университет
Томск, Россия
zubkov.chem@gmail.com

**Зульфугарова Сима Мамед гызы**
Институт катализа и неорганической химии им. акад. М. Нагиева НАН Азербайджана
Баку, Азербайджан
zsm07@mail.ru

**Ибадова Рейхан**
Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности
Баку, Азербайджан
elvira_huseynova@mail.ru

**Иванин Игорь Андреевич**
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Москва, Россия
ivanin.post@gmail.com

**Иванов Дмитрий Петрович**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
divan@catalysis.ru

**Иванов Сергей Николаевич**
Ивановский государственный университет
Иваново, Россия
serg_ivan@inbox.ru

**Иванова Нина Михайловна**
Институт органического синтеза и углехимии Республики Казахстан
Караганда, Казахстан
nmiva@mail.ru

**Иванова Юлия Анатольевна**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
ivanova@catalysis.ru

**Ильин Александр Александрович**
Ивановский государственный химико-технологический университет
Иваново, Россия
ilyin@isuct.ru

**Ильина Екатерина Владимировна**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
chebka@bk.ru

**Ильясов Ильдар Равилевич**
Казанский федеральный университет
Казань, Россия
ilildar@yandex.ru

**Ионин Владислав Александрович**
Институт химии и химической технологии СО РАН
Красноярск, Россия
ionin.va@icct.krasn.ru

**Исаева Вера Ильинична**
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН
Москва, Россия
veraisaeva2019@mail.ru

**Исламов Денис Насимович**
Институт нефтехимии и катализа РАН
Уфа, Россия
islamov19@gmail.com

**Исмаилов Этибар Гуммат**
Институт катализа и неорганической химии им. акад. М. Нагиева НАН Азербайджана
Баку, Азербайджан
etibar.ismailov@gmail.com

**Казаков Максим Олегович**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
kazakov@catalysis.ru

**Каичев Василий Васильевич**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
vvk@catalysis.ru

**Калинин Родион Георгиевич**
ОАО «Красноярский завод цветных металлов имени В.Н. Гулидова»
Красноярск, Россия
RKalinin@krastsvetmet.ru

**Калмыков Степан Николаевич**
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Москва, Россия
dekanat@chem.msu.ru; stepan@radio.chem.msu.ru

**Калмыкова Дарья Сергеевна**
Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Москва, Россия
kalmykova.ds@ips.ac.ru

**Камалеев Максим Фандасович**
Московский институт электронной техники
Зеленоград, Россия
kamaleev_maks@mail.ru

**Каменщиков Александр Евгеньевич**
ООО «НКЦ «ЛАБТЕСТ»
Москва, Россия
alexkam@lab-test.ru

**Каплин Игорь Юрьевич**
Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова
Москва, Россия
kaplinigormsu@gmail.com

**Капустин Ростислав Вячеславович**
Нижегородский государственный технический
университет им. Р.Е. Алексеева
Нижний Новгород, Россия
kapustin-nntu@mail.ru

**Караваев Александр Александрович**
Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Москва, Россия
aleksankarav@yandex.ru

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

**Карасик Анжелика Игоревна**
Институт органической и физической химии
им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН
Казань, Россия
a_karasik@iopc.ru

**Каримов Олег Хасанович**
МИРЭА - Российский технологический университет
Москва, Россия
karimov@mirea.ru

**Карнаухов Тимофей Михайлович**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
timofey941@yandex.ru

**Карпов Глеб Олегович**
Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Москва, Россия
karpov@ips.ac.ru

**Карпова Татьяна Равильевна**
Центр новых химических технологий ИК СО РАН
Омск, Россия
ktr@ihcp.ru

**Кашин Алексей Михайлович**
АО "Группа компаний ИнЭнерджи"
Москва, Россия
info@inenergy.ru; a.kashin@inenergy.ru

**Кашпарова Вера Павловна**
Южно-Российский государственный
политехнический университет (НПИ)
имени М.И. Платова
Новочеркасск, Россия
kashparova2013@mail.ru

**Каюкова Галина Петровна**
Институт органической и физической химии
им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН
Казань, Россия
galina.kayukova@rambler.ru

**Керимова Ульвия Ахлиман**
Институт нефтехимических процессов
имени Ю. Г. Мамедалиева НАН Азербайджана
Баку, Азербайджан
kerimova-ulya@rambler.ru

**Кибис Лидия Сергеевна**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
kibis@catalysis.ru

**Кильдяшев Сергей Петрович**
АО "СКТБ "Катализатор"
Новосибирск, Россия
spk@katcom.ru

**Ким Ок-сун Артуровна**
Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН
Москва, Россия
ssana0102@gmail.com

**Киргизов Алексей Юрьевич**
Казанский федеральный университет
Казань, Россия
alexey.kirgizov@yandex.ru

**Кирьянов Дмитрий Иванович**
Центр новых химических технологий ИК СО РАН
Омск, Россия
lsmt-omsk@yandex.ru

**Клейменов Андрей Владимирович**
ПАО «Газпром нефть»
Санкт-Петербург, Россия
Kleymenov.av@gazprom-neft.ru

**Клейникова Софья Алексеевна**
Институт проблем химической физики РАН
Черноголовка, Россия
ksofi3003@gmail.com

**Климаева Людмила Александровна**
Мордовский государственный университет
им. Н.П. Огарёва
Саранск, Россия
l_klimaeva@mail.ru

**Кобзарь Елена Олеговна**
Центр новых химических технологий ИК СО РАН
Омск, Россия
kbzlena@mail.ru

**Ковалев Евгений Викторович**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
kovalev@catalysis.ru

**Ковалевский Никита Сергеевич**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
koval701@gmail.com

**Козлов Денис Владимирович**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
kdv@catalysis.ru

**Козлова Екатерина Александровна**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
kozlova@catalysis.nsk.su

**Козлова Маргарита Викторовна**
Национальный исследовательский университет
"МЭИ"
Москва, Россия
kozlovamarv@mpei.ru

**Колганов Александр Александрович**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
kolganov@catalysis.ru

**Коледина Камила Феликсовна**
Институт нефтехимии и катализа РАН
Уфа, Россия
koledinakamila@mail.ru

**Колесниченко Наталия Васильевна**
Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Москва, Россия
nvk@ips.ac.ru

**Комаров Александр Александрович**
ОАО «Красноярский завод цветных металлов
имени В.Н. Гулидова»
Красноярск, Россия
AKomarov@krastsvetmet.ru

**Комова Оксана Валентиновна**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
komova@catalysis.ru

**Кондратьева Вероника Юрьевна**
Самарский государственный технический
университет
Самара, Россия
kondratiieva97@yandex.ru

**Кононов Александр Игоревич**
Институт органической и физической химии
им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН
Казань, Россия
Kononovsnz97@gmail.com

**Коноплева Ксения Дмитриевна**
ООО "Сайтегра"
Москва, Россия
konopleva@scietegra.com

**Король Олег Владимирович**
ООО "Реолгрейд сервис"
Кольцово, Россия
OVKing@yandex.ru

**Корягин Андрей Владимирович**
Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского
Нижний Новгород, Россия
kor-andrey14@yandex.ru

**Косарева Ольга Александровна**
ООО "РН-ЦИР"
Москва, Россия
KosarevaOA@rn-rdc.ru

**Котельников Алексей Владимирович**
ООО "НПФ "Мета-хром"
Йошкар-Ола, Россия
alekskot.78@mail.ru

**Кошель Сергей Георгиевич**
Ярославский государственный технический
университет
Ярославль, Россия
koshelgn@ystu.ru

**Краева Екатерина Анатольевна**
The Chemical Journal (Химический журнал)
Москва, Россия
press@rccgroup.ru; ekaterina.kraeva@gmail.com

**Красильникова Людмила Александровна**
АО "Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти"
Москва, Россия
krasilnikovala@vniinp.ru

**Красников Дмитрий Викторович**
Сколковский институт науки и технологий
Москва, Россия
krasnikovdmitry@gmail.com

**Краснякова Татьяна Вадимовна**
Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко
Донецк, Украина
ktv_@list.ru

**Красюк Ольга Михайловна**
ОАО «Красноярский завод цветных металлов имени В.Н. Гулидова»
Красноярск, Россия
O.Krasjuk@krastsvetmet.ru

**Крашенинникова Ольга Владимировна**
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
Нижний Новгород, Россия
okkraska@gmail.com

**Кремер Евгений Витальевич**
ООО "Сайтегра"
Москва, Россия
kremer@scietegra.com

**Кривцов Евгений Борисович**
Институт химии нефти СО РАН
Томск, Россия
john@ipc.tsc.ru

**Кудинова Екатерина Сергеевна**
Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
Москва, Россия
kateosmos@gmail.com

**Кузнецов Борис Николаевич**
Институт химии и химической технологии СО РАН
Красноярск, Россия
bnk@icct.ru

**Кузнецов Владимир Львович**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
kuznet@catalysis.ru

**Кузнецов Петр Сергеевич**
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
Москва, Россия
pkuznetsov@ips.ac.ru

**Кузнецова Диана Вячеславовна**
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
Москва, Россия
dkuznecova@ips.ac.ru

**Куклинов Михаил Леонидович**
ООО "Элемент"
Екатеринбург, Россия
ekb@element-msc.ru

**Куликова Майя Валерьевна**
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
Москва, Россия
m_kulikova@ips.ac.ru

**Кунин Алексей Владимирович**
Ивановский государственный химико-технологический университет
Иваново, Россия
kunin_alexei@mail.ru

**Куповых Антон Сергеевич**
АО "Промышленные катализаторы"
Рязань, Россия
info@promcatalys.ru

**Куриганова Александра Борисовна**
Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова
Новочеркасск, Россия
kuriganova_@mail.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
lavr@ihcp.ru

**Лазарева Светлана Валерьевна**
АО "СКТБ "Катализатор"
Новосибирск, Россия
lazareva@catalyst.su

**Ламберов Александр Адольфович**
Казанский федеральный университет
Казань, Россия
lamberov@list.ru

**Лапин Владимир Авангардович**
ООО "НПФ "Мета-хром"
Йошкар-Ола, Россия
m_chrom@mari-el.ru

**Ларионов Владимир Анатольевич**
Институт элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова РАН
Москва, Россия
larionov@ineos.ac.ru

**Ларичев Юрий Васильевич**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
ylarichev@gmail.com

**Ласкин Артём Игоревич**
Казанский федеральный университет
Казань, Россия
artemka166@mail.ru

**Лащинская Зоя Николаевна**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
lashchinskaya@catalysis.ru

**Лебедева Марина Валерьевна**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
bdichka@gmail.com

**Леонтьева Наталья Николаевна**
Центр новых химических технологий ИК СО РАН
Омск, Россия
science@ihcp.ru

**Лившиц Григорий Дмитриевич**
Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского
Нижний Новгород, Россия
grigory.livshits@gmail.com

**Липин Петр Владимирович**
Центр новых химических технологий ИК СО РАН
Омск, Россия
lipin@ihcp.ru

**Лихолобов Владимир Александрович**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
likholobov47@mail.ru

**Логунова Светлана Сергеевна**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова 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

**Лопаткин Сергей Валерьевич**
АО "СКТБ "Катализатор"
Новосибирск, Россия
lopatkin@catalyst.su

**Лубов Дмитрий Петрович**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
lubov@catalysis.ru

**Лукиянчук Ирина Викторовна**
Институт химии ДВО РАН
Владивосток, Россия
lukiyanchuk@ich.dvo.ru

**Маганов Наиль Ульфатович**
ПАО "Татнефть"
Казань, Россия
tnr@tatneft.ru

**Мазурова Кристина Михайловна**
РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина
Москва, Россия
mazurovachris55@mail.ru

**Макарян Ирэн Арменовна**
Институт проблем химической физики РАН
Черноголовка, Россия
irenmak@icp.ac.ru

**Макеева Дарья Андреевна**
Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова
Москва, Россия
d-makeeva95@yandex.ru

**Маколкин Никита Вячеславович**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
makolkin@catalysis.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
director@ips.ac.ru

**Максимов Николай Михайлович**
Самарский государственный технический университет
Самара, Россия
maximovnm@mail.ru

**Маликов Анвар Адибович**
Информагентство «Девон»
Казань, Россия
devon1@iadevon.ru

**Маликов Аскар Анварович**
Информагентство «Девон»
Казань, Россия
askarmalikov@mail.ru

**Малявин Владислав Витальевич**
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
Москва, Россия
malyavin@ips.ac.ru

**Мамедова Малахат Таги**
Институт нефтехимических процессов имени Ю. Г. Мамедалиева НАН Азербайджана
Баку, Азербайджан
memmedova-melahet@mail.ru

**Маркова Екатерина Борисовна**
Российский университет дружбы народов
Москва, Россия
ebmarkova@gmail.com

**Мартыненко Евгения Андреевна**
Самарский государственный технический университет
Самара, Россия
martynenko.ea@samgtu.ru

**Мартьянов Олег Николаевич**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
oleg@catalysis.ru

**Марянина Елена Владимировна**
ПАО "Казаньоргсинтез"
Казань, Россия
maryanina@kos.ru

**Матвеева Анна Николаевна**
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН
Санкт-Петербург
Россия, ann.matveyeva@yandex.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

**Матус Екатерина Владимировна**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
matus@catalysis.ru

**Матусевич Виталий Андреевич**
ООО «СЦ «ХромоСиб»
Омск, Россия
mail@chromosib.ru

**Машкин Михаил Юрьевич**
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Москва, Россия
mashkin5482@mail.ru

**Медведев Артем Анатольевич**
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Москва, Россия
artom.medvedev@yandex.ru

**Медведев Михаил Геннадьевич**
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН
Москва, Россия
medvedev.m.g@gmail.com

**Медведева Татьяна Борисовна**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
tanmedvedeva@catalysis.ru

**Мельников Антон Андреевич**
Ивановский государственный химико-технологический университет
Иваново, Россия
melnikoffwork@yandex.ru

**Меншарапов Руслан Максимович**
Национальный Исследовательский Центр "Курчатовский институт"
Москва, Россия
ruslan.mensharapov@gmail.com

**Мещеряков Евгений Павлович**
Томский государственный университет
Томск, Россия
evgm2015@yandex.ru

**Микаил-заде Зульфия**
Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности
Баку, Азербайджан
zulya5555@mail.ru

**Минеев Евгений Владимирович**
ООО «Сигм плюс инжиниринг»
Москва, Россия
e.mineev@siplus.ru

**Минкина Валентина Григорьевна**
Институт тепло- и массообмена
им. А.В. Лыкова НАН Беларуси
Минск, Беларусь
minkina@dnp.itmo.by

**Мирошникова Ангелина Викторовна**
Институт химии и химической технологии СО РАН
Красноярск, Россия
miroshnikova35@gmail.com

**Митченко Сергей Анатольевич**
Южно-Российский государственный
политехнический университет (НПИ)
имени М.И. Платова
Новочеркасск, Россия
samit_RPt@mail.ru

**Михайлец Никита Романович**
Россйский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева
Москва, Россия
nikitastyle94@gmail.com

**Михайлов Степан Петрович**
Тверской государственный технический университет
Тверь, Россия
stefan.oblivion@mail.ru

**Михайлова Анастасия Николаевна**
Институт органической и физической химии
им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН
Казань, Россия
stasu07@mail.ru

**Михеева Наталья Николаевна**
Томский государственный университет
Томск, Россия
natlitv93@yandex.ru

**Мишаков Илья Владимирович**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
mishakov@catalysis.ru

**Мишанин Игорь Игоревич**
Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН
Москва, Россия
arnochem@yandex.ru

**Моисеев Алексей Вячеславович**
Самарский государственный технический
университет
Самара, Россия
moiseeff.alexey1992@yandex.by

**Моисеева Светлана Вячеславовна**
Самарский государственный технический
университет
Самара, Россия
sveta_sushkova@mail.ru

**Молодцова Татьяна Александровна**
Южно-Российский государственный
политехнический университет (НПИ)
имени М.И. Платова
Новочеркасск
Россия, molodtsovatat@yandex.ru

**Мордкович Владимир Зальманович**
Технологический институт сверхтвердых и новых
углеродных материалов
Москва, Россия
mordkovich@tisnum.ru

**Морозов Александр Николаевич**
Россйский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева
Москва, Россия
imopo3ob@gmail.com

**Морозов Лев Николаевич**
Ивановский государственный химико-
технологический университет
Иваново, Россия
morozov-ln@yandex.ru

**Мугалимова Регина Саифовна**
Уфимский государственный нефтяной технический
университет
Уфа, Россия
mugalimova.r@mail.ru

**Мукашева Ажар Габдоллакызы**
Казахский национальный университет
им. аль-Фараби
Алматы, Казахстан
la.mamil@mail.ru

**Мурзин Петр Дмитриевич**
Санкт-Петербургский государственный университет
Санкт-Петербург, Россия
murzinpetrff@gmail.com

**Мытарева Алина Игоревна**
Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН
Москва, Россия
malina1308@yandex.ru

**Нагиев Тофик Муртуза**
Институт катализа и неорганической химии им. акад.
М. Нагиева НАН Азербайджана
Баку, Азербайджан
tnagiev@azeurotel.com

**Надточенко Виктор Андреевич**
ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семенова РАН
Москва, Россия
nadtochenko@gmail.com

**Назарова Галина Юрьевна**
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Томск, Россия
silko@tpu.ru

**Назимов Даниил Андреевич**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
nazimov@catalysis.ru

**Наранов Евгений Русланович**
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
Москва, Россия
naranov@ips.ac.ru

**Насибулин Альберт Галийевич**
Сколковский институт науки и технологий
Москва, Россия
a.nasibulin@skoltech.ru

**Насуллаев Хикматулло Абдулазизович**
Узбекский научно-исследовательский химико фармацевтический институт
Ташкент, Узбекистан
kh.a.nasullaev@gmail.com

**Ненашева Мария Владимировна**
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Москва, Россия
mn2206@yandex.ru

**Нестройная Ольга Владимировна**
Белгородский государственный национальный исследовательский университет
Белгород, Россия
Nestroynaya91@gmail.com

**Нецкина Ольга Владимировна**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
netskina@catalysis.ru

**Нечаев Юрий Сергеевич**
Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П. Бардина
Москва, Россия
yuri1939@inbox.ru

**Никаншина Елизавета Олеговна**
Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН
Казань, Россия
elizaveta.nikanshina@yandex.ru

**Никитина Надежда Анатольевна**
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Москва, Россия
nnikitina1719@gmail.com

**Никошвили Линда Жановна**
Тверской государственный технический университет
Тверь, Россия
nlinda@science.tver.ru

**Никульшин Павел Анатольевич**
ОАО "Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти"
Москва, Россия
nikulshinpa@vniinp.ru

**Новиков Анатолий Александрович**
ООО "Драгцветмет"
Москва, Россия
novikov@preramet.com

**Носков Александр Степанович**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
noskov@catalysis.ru

**Нургалиев Данис Карлович**
Казанский федеральный университет
Казань, Россия
Danis.Nourgaliev@kpfu.ru

**Овчинников Кирилл Александрович**
ООО «Газпромнефть – Промышленные инновации»
Санкт-Петербург, Россия
Ovchinnikov.KA@gazprom-neft.ru

**Османова Севиндж**
Институт катализа и неорганической химии им. акад. М. Нагиева НАН Азербайджана
Баку, Азербайджан
o.sevinc1985@rambler.ru

**Оттенбахер Роман Викторович**
Новосибирский государственный университет
Новосибирск, Россия
r_o_m_a_h_a@mail.ru

**Охлопкова Людмила Борисовна**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
mila65@catalysis.ru

**Очереднюк Евгений Алексеевич**
Казанский федеральный университет
Казань, Россия
ocherednuk@gmail.com

**Ощепков Александр Геннадьевич**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
oshchepkov@catalysis.ru

**Панафидин Максим Андреевич**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
mpanafidin@catalysis.ru

**Папета Ольга Павловна**
Южно-Российский государственный
политехнический университет (НПИ)
имени М.И. Платова
Новочеркасск, Россия
olga.papeta1996@gmail.com

**Пармон Валентин Николаевич**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
parmon@catalysis.ru

**Парфенова Людмила Вячеславовна**
Институт нефтехимии и катализа РАН
Уфа, Россия
luda_parfenova@mail.ru

**Пастухова Жанна Юрьевна**
Институт тонких химических технологий
имени М.В. Ломоносова РТУ МИРЭА
Москва
Россия
pastuhova@mirea.ru

**Пахомов Николай Александрович**
Санкт-Петербургский государственный
технологический институт (технический университет)
Санкт-Петербург, Россия
npakhomov@mail.ru

**Перейма Василий Юрьевич**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
pvu@catalysis.ru

**Петров Александр Иванович**
ОАО «Красноярский завод цветных металлов
имени В.Н. Гулидова»
Красноярск, Россия
A.Petrov@krastsvetmet.ru

**Петров Лев Васильевич**
Институт проблем химической физики РАН
Черноголовка, Россия
plv@icp.ac.ru

**Печенкин Алексей Александрович**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
makrill@yandex.ru

**Пидько Евгений Александрович**
Делфтский технический университет
Делфт, Нидерланды
pidko@scamt-itmo.ru; E.A.Pidko@tudelft.nl

**Пимерзин Алексей Андреевич**
ООО «Газпромнефть – Промышленные инновации»
Санкт-Петербург, Россия
Pimerzin.AA@gazprom-neft.ru

**Писарцева Александра Игоревна**
Дальневосточный Федеральный Университет
Владивосток, Россия
pisarceva_ai@dvfu.ru

**Пичугина Дарья Александровна**
Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова
Москва, Россия
dashapi@mail.ru

**Подъячева Ольга Юрьевна**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
pod@catalysis.ru

**Поликарпова Полина Димитровна**
Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова
Москва, Россия
polikarpova-polina@rambler.ru

**Порохин Сергей Викторович**
Сколковский институт науки и технологий
Москва, Россия
sergei.porokhin@skoltech.ru

**Потапенко Олег Валерьевич**
Центр новых химических технологий ИК СО РАН
Омск, Россия
almazra@mail.ru

**Потапов Константин Владиславович**
Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН
Москва, Россия
kospotapov@yandex.ru

**Потемкин Дмитрий Игоревич**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
potema@catalysis.ru

**Потехин Вячеслав Вячеславович**
Санкт-Петербургский государственный
технологический институт (технический университет)
Санкт-Петербург, Россия
vv.potekhin@himtek.ru

**Потылицына Арина Романовна**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
arina231299@mail.ru

**Приходько Сергей Александрович**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
spri@catalysis.ru

**Прозоров Дмитрий Алексеевич**
Ивановский государственный химико-технологический университет
Иваново, Россия
prozorovda@mail.ru

**Путин Алексей Юрьевич**
МИРЭА - Российский технологический университет
Москва, Россия
putinalekse@yandex.ru

**Пушкарев Артем Сергеевич**
Национальный Исследовательский Центр "Курчатовский институт"
Москва, Россия
pushkarev_as@outlook.com

**Пыренкова Марина Александровна**
ПАО "Казаньоргсинтез"
Казань, Россия
pyrenkova@kos.ru

**Рахматуллин Артур Игоревич**
ООО «Газпромнефть – Промышленные инновации»
Санкт-Петербург, Россия
Rakhmatullin.AI@gazprom-neft.ru

**Ревякин Михаил Евгеньевич**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
misha_biysk@mail.ru

**Редина Елена Андреевна**
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН
Москва, Россия
redinalena@yandex.ru

**Резниченко Ирина Дмитриевна**
ПАО «Газпром нефть»
Санкт-Петербург, Россия
reznichenko.id@gazprom-neft.ru

**Решетникова Ольга Станиславовна**
АО "Редкинский катализаторный завод"
Москва, Россия
redk_catalys@bk.ru

**Решетов Михаил Сергеевич**
ПАО «Газпром нефть»
Санкт-Петербург, Россия
Reshetov.MS@gazprom-neft.ru

**Рихтер Никита Андреевич**
Институт нефтехимии и катализа РАН
Уфа, Россия
rikhternikita@gmail.com

**Розенкевич Михаил Борисович**
Россйский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
Москва, Россия
rozenkev@muctr.ru

**Романова Татьяна Сергеевна**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
t.romanova6@catalysis.ru

**Рубцова Мария Игоревна**
РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина
Москва, Россия
artemovamai@gmail.com

**Руднев Николай Анатольевич**
ООО "Газохиминжиниринг"
Уфа, Россия
rudnev@gaschemeng.com

**Румянцев Руслан Николаевич**
Ивановский государственный химико-технологический университет
Иваново, Россия
rnr86@ya.ru

**Руснак Илья Николаевич**
Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова РТУ МИРЭА
Москва, Россия
desns211@mail.ru

**Рыжов Александр Георгиевич**
ОАО «Красноярский завод цветных металлов имени В.Н. Гулидова»
Красноярск, Россия
AGRyzhov@krastsvetmet.ru

**Рябов Валерий Германович**
Пермский национальный исследовательски политехнический университет
Пермь, Россия
rvg@pstu.ru

**Рябухин Дмитрий Сергеевич**
Всероссийский научно-исследовательский институт пищевых добавок
Санкт-Петербург, Россия
rdms@bk.ru

**Савельева Анна Сергеевна**
Томский государственный университет
Томск, Россия
blokhina_as@mail.ru

**Савин Антон Борисович**
ООО «Глювекс»
Москва, Россия
a.savin@gluvex.com

**Савинова Елена Романовна**
Страсбургский Университет
Страсбург, Франция
elena.savinova@unistra.fr

**Савостьянов Александр Петрович**
Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова
Новочеркасск, Россия
SAVOSTAP@MAIL.RU

**Сакаева Наиля Самильевна**
АО "СКТБ "Катализатор"
Новосибирск, Россия
sakaeva@catalyst.su

**Салиев Алексей Николаевич**
Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова
Новочеркасск, Россия
saliev.aleksei@yandex.ru

**Сальников Антон Васильевич**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
salnikov@catalysis.ru

**Сальников Валерий Сергеевич**
ООО «СЦ «ХромоСиб»
Омск, Россия
mail@chromosib.ru

**Санду Мария Петровна**
Томский государственный университет
Томск, Россия
mpsandu94@gmail.com

**Сафарян Сергей Александрович**
Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
Апатиты, Россия
S63-50-26@yandex.ru

**Сафин Дамир Хасанович**
ПАО "Казаньоргсинтез"
Казань, Россия
develop@kos.ru

**Свинцицкий Дмитрий Антонович**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
sad@catalysis.ru

**Свириденко Никита Николаевич**
Институт химии нефти СО РАН
Томск, Россия
dark_Elf26@mail.ru

**Селищев Дмитрий Сергеевич**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
selishev@catalysis.ru

**Серебренников Дмитрий Вениаминович**
Институт нефтехимии и катализа РАН
Уфа, Россия
d25c25@yandex.ru

**Серебрянский Дмитрий Александрович**
ООО «НТЦ «Бакор»
Москва, Россия
sfordima@gmail.com

**Сидельников Владимир Николаевич**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
vlad@catalysis.ru

**Сиднев Владимир Борисович**
ОАО Научно-исследовательский институт "Ярсинтез"
Ярославль, Россия
sidnev@yarsintez.ru

**Сидоренко Александр Юрьевич**
Институт химии новых материалов НАН Беларуси
Минск, Беларусь
camphene@gmail.com

**Симагина Валентина Ильинична**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
simagina@catalysis.ru

**Симонов Михаил Николаевич**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
smike@catalysis.ru

**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, Россия
sinevalv@tisnum.ru

**Синицин Сергей Александрович**
Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
Москва, Россия
sergeysinit@rambler.ru

**Синяшин Олег Герольдович**
Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН
Казань, Россия
oleg@iopc.ru

**Ситмуханова Элиза Абделевна**
РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина
Москва, Россия
eliza.sit@mail.ru

**Скудин Валерий Всеволодович**
Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
Москва, Россия
skudin@muctr.ru; skudin51@rambler.ru

**Сластилов Александр Алексеевич**
ООО «НТЦ «Бакор»
Москва, Россия
slastilov.alexander@gmail.com

**Смаль Екатерина Андреевна**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
alageizia@mail.ru

**Смирнов Алексей Владимирович**
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН
Москва, Россия
smiav9@yandex.ru

**Смирнов Михаил Юрьевич**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
smirnov@catalysis.ru

**Смирнова Дарья Николаевна**
Институт химии растворов РАН
Иваново, Россия
dasha.nicolaevna@mail.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

**Смолко Владимир Андреевич**
ПАО "Казаньоргсинтез"
Казань, Россия
vasmolko@yandex.ru

**Снытников Павел Валерьевич**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
pvsnyt@catalysis.ru

**Собачинский Николай Николаевич**
ОАО «Красноярский завод цветных металлов имени В.Н. Гулидова»
Красноярск, Россия
Sobachinskiy@krastsvetmet.ru

**Соболев Владимир Иванович**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
visobo@catalysis.ru

**Соколовский Павел Викторович**
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН
Москва, Россия
levap90@list.ru

**Солонин Михаил Дмитриевич**
Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
Москва, Россия
soloninmixa@gmail.com

**Соляников Вячеслав Маркович**
Институт проблем химической физики РАН
Черноголовка, Россия
plv@icp.ac.ru

**Соромотин Виталий Николаевич**
Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова
Новочеркасск, Россия
kilativ90@yandex.ru

**Софьичева Ольга Сергеевна**
Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН
Казань, Россия
myaolechka@yandex.ru

**Спиридонов Артур Андреевич**
Казанский федеральный университет
Казань, Россия
7ARTURS@mail.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

**Степанова Людмила Николаевна**
Центр новых химических технологий ИК СО РАН
Омск, Россия
Lchem@yandex.ru

**Степачёва Антонина Анатольевна**
Тверской государственный технический университет
Тверь, Россия
a.a.stepacheva@mail.ru

**Стеренчук Татьяна Петровна**
Иркутский государственный университет
Иркутск, Россия
tsterenchuk@gmail.com

**Стойков Иван Иванович**
Казанский федеральный университет
Казань, Россия
Ivan.Stoikov@mail.ru

**Стонкус Ольга Александровна**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
stonkus@catalysis.ru

**Стороженко Павел Аркадьевич**
ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС»
Москва, Россия
info@eos.su

**Страхов Василий Олегович**
Иркутский национальный исследовательский
технический университет
Иркутск, Россия
v.strakhov@mail.ru

**Стрекалова Анна Алексеевна**
Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН
Москва, Россия
anna.strelkova1994@mail.ru

**Стрекалова Софья Олеговна**
Институт органической и физической химии
им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН
Казань, Россия
so4nar36@yahoo.com

**Суворова Марина Сергеевна**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
suvorova@catalysis.ru

**Сулейманов Евгений Владимирович**
Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского
Нижний Новгород, Россия
suev@mail.ru

**Сульман Михаил Геннадьевич**
Тверской государственный технический университет
Тверь, Россия
science@science.tver.ru

**Сычев Валентин Владимирович**
Институт химии и химической технологии СО РАН
Красноярск, Россия
sychovmail@gmail.com

**Тагиева Шахла Фируддин**
Институт нефтехимических процессов
имени Ю. Г. Мамедалиева НАН Азербайджана
Баку, Азербайджан
tshaxla@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

**Тарасов Максим Вадимович**
Институт органической и физической химии
им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН
Казань, Россия
t.maxim1618@gmail.com

**Таратайко Алексей Владимирович**
Томский государственный университет
Томск, Россия
taratayko1997@mail.ru

**Тедеева Марина Анатольевна**
Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова
Москва, Россия
maritedeeva@mail.ru

**Тен Сергей**
Томский государственный университет
Томск, Россия
rip_richard@mail.ru

**Тимофеев Константин Леонидович**
Томский государственный университет
Томск, Россия
kvintkl@gmail.com

**Тимофеева Мария Николаевна**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
timofeeva@catalysis.ru

**Титова Юлия Юрьевна**
Иркутский институт химии
им. А.Е. Фаворского СО РАН
Иркутск, Россия
ytitova60@gmail.com

**Торгашин Юрий Владимирович**
ОАО «Красноярский завод цветных металлов
имени В.Н. Гулидова»
Красноярск, Россия
Yu.Torgashin@krastsvetmet.ru

**Травкина Ольга Сергеевна**
Институт нефтехимии и катализа РАН
Уфа, Россия
simchanka@mail.ru

**Трегубенко Валентина Юрьевна**
Центр новых химических технологий ИК СО РАН
Омск, Россия
kalinina_ihcp1@mail.ru

**Тушканов Игорь Михайлович**
ООО "Экострим"
Москва, Россия
ec0stream@mail.ru

**Тыщенко Владимир Александрович**
Самарский государственный технический
университет
Самара, Россия
vladimir.al.tyshchenko@gmail.com

**Тюняев Алексей Алексеевич**
ООО "НИОСТ"
Томск, Россия
tyunyaevaa@niost.sibur.ru

**Тютюнников Михаил Петрович**
ООО "НПФ "Мета-хром"
Йошкар-Ола, Россия
tyutyunnikov.mikhail@meta-chrom.ru

**Ульянкина Анна Александровна**
Южно-Российский государственный
политехнический университет (НПИ)
имени М.И. Платова
Новочеркасск, Россия
anya-barbashova@yandex.ru

**Ульянов Дмитрий Николаевич**
ПАО «Газпром нефть»
Санкт-Петербург, Россия
Ulyanov.DN@gazprom-neft.ru

**Фаддеев Никита Андреевич**
Южно-Российский государственный
политехнический университет (НПИ)
имени М.И. Платова
Новочеркасск, Россия
nikita.faddeev@yandex.ru

**Фёдорова Анна Александровна**
Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова
Москва, Россия
annaaf@mail.ru

**Федорова Валерия Евгеньевна**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
lerynchik1995@mail.ru

**Федотов Алексей Станиславович**
Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Москва, Россия
alexey.fedotov@ips.ac.ru

**Федущак Таисия Александровна**
Институт химии нефти СО РАН
Томск, Россия
taina24@yandex.ru

**Федяева Оксана Николаевна**
Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН
Новосибирск, Россия
fedyaeva@itp.nsc.ru

**Фосс Лев Евгеньевич**
ФИЦ «Казанский научный центр Российской
академии наук»
Казань, Россия
iacw212@gmail.com

**Фукина Диана Георгиевна**
Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского
Нижний Новгород
Россия, dianafuk@yandex.ru

**Хабарова Дарья Сергеевна**
Самарский университет
Самара, Россия
daria.s.khabarova@gmail.com

**Хабушев Эльдар Маратович**
Сколковский институт науки и технологий
Москва, Россия
eldar.khabushev@skoltech.ru

**Хазанов Николай Андреевич**
Россйский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
Москва, Россия

**Хайрулин Сергей Рифович**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
sergk@catalysis.ru

**Хайруллина Зульфия Рустамовна**
Уфимский государственный нефтяной технический университет
Уфа, Россия
zul93@yandex.ru

**Хан Виталий Валентинович**
АО "СКТБ "Катализатор"
Новосибирск, Россия
anisimova@catalyst.su

**Харламова Тамара Сергеевна**
Томский государственный университет
Томск, Россия
kharlamova83@gmail.com

**Хмелевская Екатерина Игоревна**
ООО «Тольяттикаучук»
Тольятти, Россия
KhmelevskayaEI@tatneft.tatar

**Хрычикова Анна Петровна**
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
Москва, Россия
khrychikova@ips.ac.ru

**Цодиков Марк Вениаминович**
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
Москва, Россия
tsodikov@ips.ac.ru

**Цыганенко Алексей Алексеевич**
Санкт-Петербургский государственный университет
Санкт-Петербург, Россия
atsyg@yandex.ru

**Чазов Андрей Игоревич**
ООО "Элемент"
Екатеринбург, Россия
chazov@element-msc.ru

**Чемакина Ирина Сергеевна**
Тюменский государственный университет
Тюмень, Россия
Irina.s.chemakina@yandex.ru

**Чепайкин Евгений Григорьевич**
Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН
Черноголовка, Россия
echep@ism.ac.ru

**Черных Ирина Валерьевна**
Институт химии ДВО РАН
Владивосток, Россия
irvvv89@mail.ru

**Черных Мария Владимировна**
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

**Чернышева Дарья Викторовна**
Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова
Новочеркасск, Россия
da.leontyva@mail.ru

**Четырин Игорь Анатольевич**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
chia@catalysis.ru

**Чистяков Андрей Валерьевич**
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
Москва, Россия
chistyakov@ips.ac.ru

**Чужайкин Илья Дмитриевич**
Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева
Нижний Новгород, Россия
chujaikin@yandex.ru

**Чузлов Вячеслав Алексеевич**
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Томск, Россия
chuva@tpu.ru

**Шабуня Станислав Иванович**
Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси
Минск, Беларусь
stas@itmo.by

**Шакирова Ляйсан Илгамовна**
Казанский федеральный университет
Казань, Россия
laisan1998@mail.ru

**Шалыгин Антон Сергеевич**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
shas@catalysis.ru

**Шаманаева Ирина Алексеевна**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
i.tiuliukova@gmail.com

**Шангареев Дмитрий Рафикович**
Ярославский государственный технический университет
Ярославль, Россия
dmitrii-shangareev@yandex.ru

**Шанкин Антон Сергеевич**
ООО "ФИЗЛАБПРИБОР"
Москва, Россия
anton@fizlabpribor.ru

**Шаркина Валентина Ивановна**
ООО "НИАП-КАТАЛИЗАТОР"
Новомосковск, Россия
vesat@yandex.ru

**Шатина Елена Алексеевна**
Казанский федеральный университет
Казань, Россия
len.schatina2013@yandex.ru

**Шахнович Ольга Александровна**
Научно-технический журнал
«Лаборатория и производство»
Москва, Россия
director@labpro-media.ru

**Шестаков Александр Федорович**
Институт проблем химической физики РАН
Черноголовка, Россия
a.s@icp.ac.ru

**Шестеркина Анастасия Алексеевна**
Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН
Москва, Россия
anastasiia.strelkova@mail.ru

**Шешко Татьяна Федоровна**
Российский университет дружбы народов
Москва, Россия
sheshko@bk.ru

**Шиманская Елена Игоревна**
Тверской государственный технический университет
Тверь, Россия
i.tiamina2017@yandex.ru

**Шинкарев Алексей Александрович**
Казанский национальный исследовательский технологический университет
Казань, Россия
alex.shinkarev@gmail.com

**Шинкевич Ксения Сергеевна**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
shinkevich@catalysis.ru

**Шишилов Олег Николаевич**
Институт тонких химических технологий
имени М.В. Ломоносова РТУ МИРЭА
Москва, Россия
oshishilov@gmail.com

**Шкуренок Виолетта Андреевна**
Центр новых химических технологий ИК СО РАН
Омск, Россия
letter.89@mail.ru

**Шлыков Дмитрий Владимирович**
АО "СКТБ "Катализатор"
Новосибирск, Россия
chlikov@catalyst.su

**Шляпин Дмитрий Андреевич**
Центр новых химических технологий ИК СО РАН
Омск, Россия
dmitryshlyapin@yandex.ru

**Шмаков Михаил Михайлович**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
shmakov@catalysis.ru

**Шмидт Александр Федорович**
Иркутский государственный университет
Иркутск, Россия
aschmidt@chem.isu.ru; afschmidt1965@gmail.com

**Шувалов Николай Евгеньевич**
ООО "РН-Драгмет"
Москва, Россия
shuvalovne@rndm.rosneft.ru

**Юдаев Сергей Александрович**
АО "Промышленные катализаторы"
Рязань, Россия
sayudaev@promcatalys.ru

**Юзмухаметова Рената Фаридовна**
АО "Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти"
Москва, Россия
uzmuhametovarf@vniinp.ru

**Юнусов Мирахмад Пулатович**
Узбекский научно-исследовательский химико фармацевтический институт
Ташкент, Узбекистан
yunusovmp@gmail.com

**Юсовский Алексей Вячеславович**
АО "Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти"
Москва, Россия
iusovskiiav@vniinp.ru

**Юсубова Сабина**
Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности
Баку, Азербайджан
elvira_huseynova@mail.ru

**Яблокова Светлана Станиславовна**
Центр новых химических технологий ИК СО РАН
Омск, Россия
yablokova@ihcp.ru

**Ягудин Дамир Ильшатович**
Казанский национальный исследовательский технологический университет
Казань, Россия
yagudin.damir96@mail.ru

**Яковенко Роман Евгеньевич**
Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова
Новочеркасск, Россия
jakovenko@lenta.ru

**Яковлев Вадим Анатольевич**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
yakovlev@catalysis.ru

**Якубов Махмут Ренатович**
Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН
Казань, Россия
yakubov@iopc.ru

**Яновский Леонид Самойлович**
Центральный институт авиационного моторостроения им. П.И. Баранова
Москва, Россия
lsyanovskiy@ciam.ru

**Яруллин Рафинат Саматович**
ОАО "Татнефтехиминвест-холдинг"
Казань, Россия
admin@tnhi.mi.ru

**Яхваров Дмитрий Григорьевич**
Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН
Казань, Россия
yakhvar@iopc.ru

**Яшник Светлана Анатольевна**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
yashnik@catalysis.ru

**Белоусов Артем Сергеевич**
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
Нижний Новгород, Россия
belousov@ichem.unn.ru

**Васильева Елена Вячеславовна**
ООО «СЦ «ХромоСиб»
Омск, Россия
mail@chromosib.ru

**Дерябкина Юлия Сергеевна**
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
Москва, Россия
director@ips.ac.ru

**Зотов Руслан Анатольевич**
Казанский национальный исследовательский технологический университет
Казань, Россия
ZotovRA@kstu.ru

**Иммен Александра Романовна**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
immen@catalysis.ru

**Князев Андрей Владимирович**
ООО "РУСАЛ ИТЦ"
Красноярск, Россия
Andrey.Knyazev3@rusal.com

**Копылов Александр Юрьевич**
Казанский национальный исследовательский технологический университет
Казань, Россия
KopylovAYU@kstu.ru; nauka@kstu.ru

**Мосеенков Сергей Иванович**
ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН"
Новосибирск, Россия
moseenkov@catalysis.ru

**Рябчиков Александр Анатольевич**
ООО «Промышленная группа
«Металлургия благородных металлов»
Москва, Россия
aryabchikov@gkmbm.ru; metalengtech@gmail.com

**Сусс Александр Геннадьевич**
ООО "РУСАЛ ИТЦ"
Красноярск, Россия
Aleksandr.Suss@rusal.com

**Филипченко Сергей Александрович**
ООО "РЕНФОРС-НТ"
Самара, Россия
s.filipchenko@renforce-nt.ru

# СОДЕРЖАНИЕ

**Пленарные лекции** ..... 9

**ПЛ-1**
Кашин А.М.
**Альтернативная энергетика**. ..... 10

**ПЛ-2**
Стороженко П.А.
**Катализ в химии элементоорганических соединений** ..... 11

**ПЛ-3**
Пидько Е.А.
**Расчетная химия каталитических систем: скоро ли восстание машин?** ..... 13

**ПЛ-4**
Белецкая И.П.
**Прогресс в металлокомплексном катализе на рубеже 20 и 21 веков** ..... 15

**ПЛ-5**
Ощепков А.Г., Савинова Е.Р.
**Электрокатализ в системах преобразования энергии.** ..... 16

**ПЛ-6**
Яковлев В.А.
**Каталитические подходы переработки растительной биомассы** ..... 17

**Ключевые лекции** ..... 19

**КЛ-1**
Варфоломеев М.А., Юань Ч., Вахин А.В., Нургалиев Д.К.
**Применение катализаторов для повышения эффективности добычи тяжелой нефти: от лабораторных исследований до промысловых испытаний** ..... 20

**КЛ-2**
Сидельников В.Н., Патрушев Ю.В., Шашков М.В.
**Современные методы анализа многокомпонентных смесей методом газовой хроматографии** ..... 21

**КЛ-3**
Анаников В.П.
**В чем разница между гомогенными и гетерогенными каталитическими системами в процессах органического синтеза?** ..... 22

**КЛ-4**
Загоруйко А.Н., Ковалев Е.В., Лопатин С.А., Бальжинимаев Б.С.
**Микроволокнистые катализаторы: история и перспективы**. ..... 23

**КЛ-5**
Водянкина О.В.
**Катализаторы на основе оксидов марганца/церия для окислительных превращений органических соединений и CO** ..... 25

**КЛ-6**
Будникова Ю.Г.
**Синтетические модели гидрогеназ как молекулярные электрокатализаторы для водородной энергетики – от молекул до материалов** ..... 26

**КЛ-7**
Чистяков А.В., Чистякова П.А., Николаев С.А., Завелев Д.Е., Цодиков М.В.
**Закономерности самоконденсации этанола в присутствии гетерогенных биметаллических катализаторов** ..... 28

**КЛ-8**
Якубов М.Р.
**Переработка тяжелых нефтей с повышенным содержанием ванадия и никеля** ..... 30

**КЛ-9**
Волошин Я.З., Бузник В.М. Санджиева Д.А., Локтев А.С., Дедов А.Г.
**Электрокаталитическое и каталитическое получение водорода и синтез-газа с использованием гибридных каталитических материалов на основе клатрохелатов d-металлов** ..... 32

**Устные доклады** ..... 34

**Секция I: Фундаментальные основы катализа** ..... 35

**УДп-I-1**
Бельская О.Б., Степанова Л.Н., Лихолобов В.А.
**Новые подходы к синтезу катализаторов на основе слоистых двойных гидроксидов для реакций селективного гидрирования** ..... 35

**УД-I-2**
Боронин А.И., Славинская Е.М., Задесенец А.В., Стонкус О.А., Стадниченко А.И., Щукарёв А.В., Шубин Ю.В., Коренев С.В.
**Термическая активация катализаторов $Pd/CeO_2$-$SnO_2$ для низкотемпературного окисления CO в присутствии паров воды** ..... 36

**УД-I-3**
Булавченко О.А., Коновалова В.П., Афонасенко Т.Н., Кремнева А.М., Винокуров З.С.
**Природа активного компонента марганецсодержащих оксидных катализаторов полного окисления CO и пропана** ..... 38

**УД-I-4**
Бухтияров А.В., Просвирин И.П., Панафидин М.А., Федоров А.Ю., Клюшин А.Ю., Кноп-Герике А., Зубавичус Я.В., Бухтияров В.И.
***In situ* РФЭС исследование влияния соотношения металлов на каталитическую активность биметаллических модельных Pd-Au/ВОПГ катализаторов в окислении CO** ..... 40

**УД-I-5**
Пичугина Д.А., Никитина Н.А.
**DFT-диагностика роли носителя и лиганда в окислении CO на нанокомпозитах $Au_n(SR)_m/CeO_2$** ..... 42

**УД-I-6**
Бычков В.Ю., Тюленин Ю.П., Горенберг А.Я., Корчак В.Н.
**Автоколебания скорости реакции окисления CO на меди** ..... 43

**УД-I-7**
Каичев В.В., Сараев А.А., Винокуров З.С., Матвеев А.В., Лалетина С.С.
**Окисление метана на палладии: природа активных центров** ..... 45

**УД-I-8**
Цыганенко А.А.
**ИК-фурье спектроскопия для исследования катализаторов и механизмов каталитических реакций** ..... 47

**УД-I-9**
Габриенко А.А., Лащинская З.Н., Freude D., Haase J., Степанов А.Г.
**Механизм олигомеризации алкенов на Zn-содержащих цеолитах** ..... 48

**УД-I-10**
Арапова О.В., Наранов Е.Р., Бондаренко Г.Н., Максимов А.Л.
**Использование метода высокотемпературной ИК спектроскопии in situ в исследовании процесса каталитического алкилирования на цеолитных катализаторах структуры MFI** ..... 50

**УД-I-11**
Барабанов А.А., Верейкина В.В., Мацько М.А., Захаров В.А.
**Число активных центров с различной стереоспецифичностью и реакционная способность этих центров в реакции роста при полимеризации пропилена на титан-магниевом катализаторе** ..... 52

**УД-I-12**
Шилина М.И., Кротова И.Н., Удалова О.В., Иванин И.А.
**Катализаторы на основе Co/Ce-модифицированных цеолитов в реакциях окисления монооксида углерода** ..... 54

**УД-I-13**
Гребенко А.К., Красников Д.В., Laasonen K., Гильштейн Е.П., Бедрань З.В., Алябьева Л.Н., Можчиль Р.Н., Ионов А.М., Горшунов Б.П., Насибулин А.Г.
**Управление зародышеобразованием и ростом ядер для каталитического получения монокристаллов однослойного графена сантиметрового размера** ..... 55

**УД-I-14**
Субоч А.Н., Шинкевич К.С., Свинцицкий Д.А., Стонкус О.А., Лисицын А.С., Соболев В.И., Чесноков В.В., Подъячева О.Ю.
**Управляемый синтез различных активных форм палладия с помощью углеродных нанотрубок, допированных азотом** ..... 57

**УД-I-15**
Губанова Н.Н., Иванова А.Г., Матвеев В.А., Шилова О.А.
**Синтез каталитически активных наночастиц Pd для ТЭ** ..... 59

**УД-I-16**
Комова О.В., Нецкина О.В., Симагина В.И., Муха С.А., Одегова Г.В., Почтарь А.А., Булавченко О.А., Ищенко А.В.
**Развитие научных основ синтеза оксидных катализаторов методом горения энергоемких органометаллических соединений** ..... 61

**УД-I-17**
Локтева Е.С., Толкачев Н.Н., Шишова В.В., Филимонов Д.С., Маслаков К.И.
**Влияние порядка нанесения железа и палладия на оксид алюминия на способность металлов к восстановлению и каталитические свойства в гидродехлорировании 4-хлорфенола и диклофенака** ..... 63

**УД-I-18**
Никитина Н.А., Пичугина Д.А., Кузьменко Н.Е.
**Роль носителя $CeO_2$ в механизме окисления на кластерах золота, стабилизированных тиолатными лигандами** ..... 65

**УД-I-19**
Парфенова Л.В., Ковязин П.В., Тюмкина Т.В., Бикмеева А.Х., Исламов Д.Н., Мухамадеева О.В.
**Механизмы реакций и новые синтетические возможности гомогенных каталитических систем на основе цирконоценов и алюминийорганических соединений** ..... 67

**УД-I-20**
Курганский В.И., Оттенбахер Р.В., Талзи Е.П., Брыляков К.П.
**Новые процессы стереоселективного окисления, катализируемого бис-амино-бис-пиридиновыми комплексами марганца** ..... 69

**УД-I-21**
Ларионов В.А., Смольяков А.Ф., Белоконь Ю.Н., Малеев В.И.
**Хиральные стереохимически инертные комплексы кобальта(III) в качестве неклассических органокатализаторов с функцией доноров водородной связи** ..... 71

**УД-I-22**
Шмидт А.Ф., Курохтина А.А., Ларина Е.В., Видяева Е.В., Лагода Н.А.
**Реакции кросс-сочетания с арилхлоридами: новые данные о механизме и перспективы практического применения** ..... 72

**УД-I-23**
Чернышев В.М., Солиев С.Б., Шепеленко К.Е., Хазипов О.В.,
Пасюков Д.В., Чесноков В.В., Анаников В.П.
**Комплексы M/NHC (M = Pd, Ni) в катализе реакций CH-арилирования и гидрогетероарилирования** ..... 74

**УД-I-24**
Астахов А.В., Черненко А.Ю., Солиев С.Б., Пасюков Д.В., Чернышев В.М.
**Новые стратегии дизайна Pd/NHC катализаторов для реакций кросс-сочетания** ..... 76

**УД-I-25**
Краснякова Т.В., Никитенко Д.В., Митченко С.А.
**Катализ иодидами $Pt^{II}$ кросс-электрофильного C-C сочетания** ..... 78

**УД-I-26**
Наранов Е.Р., Садовников А.А., Арапова О.В., Максимов А.Л.
**Влияние кислотности и морфологии микро-мезопористых материалов на каталитическую активность в кислотно-катализируемых процессах** ..... 80

**УД-I-27**
Ильина Е.В., Бедило А.Ф., Глыздова Д.В., Шляпин Д.А., Кенжин Р.М., Ведягин АА.
**Окислительные и восстановительные свойства палладиевых катализаторов на основе аэрогельных носителей** ..... 82

**УД-I-28**
Бочков М.А., Шинкарев А.А.(мл), Харлампиди Х.Э.
**Влияние условий активации на свойства промотированных церием и калием железооксидных катализаторов в процессе дегидрирования метилбутенов** ..... 84

**УД-I-29**
Карнаухов Т.М., Веселов Г.Б., Ведягин А.А.
**Приготовление и исследование двух- и трехкомпонентных оксидных систем на основе MgO для окислительных и восстановительных процессов** ..... 86

**УД-I-30**
Кибис Л.С., Кротова А.И., Свинцицкий Д.А., Федорова Е.А., Славинская Е.М.,
Стонкус О.А., Боронин А.И.
**Ex situ/in situ исследование $Rh/CeO_2$ катализаторов низкотемпературного восстановления NO** ..... 88

**УД-I-31**
Буруева Д.Б., Федоров А., Мюллер К.Р., Коптюг И.В.
**Исследование рутениевых катализаторов $M_2Ru_xCe_{2-x}O_7$ (M – La, Nd, Sm) методом ИППЯ** ..... 90

**УД-I-32**
Ларичев Ю.В.
**Определение дисперсности нанесенных металлических катализаторов с помощью динамического рассеяния света** ..... 92

**УД-I-33**
Титова Ю.Ю., Шмидт Ф.К.
**Направленный дизайн мультикомпонентных (циглеровских) каталитических систем гидрирования** ..... 93

**УД-I-34**
Афинеевский А.В., Осадчая Т.Ю., Прозоров Д.А.
**Количественное предсказание активности катализатора в реакции гидрогенизации по данным термохимии** ..... 95

**УД-I-35**
Прозоров Д.А., Афинеевский А.В., Смирнов Д.В.
**Прогнозирование каталитических свойств переходных металлов в реакциях с участием водородсодержащих газов** ..... 97

**Секция II: Перспективные катализаторы и каталитические процессы** ..... 99

**УДп-II-1**
Денисов С.П., Аликин Е.А. Бакшеев Е.О.
**Катализ в автомобильной отрасли. Взаимное развитие и современное состояние** ..... 99

**УД-II-2**
Свинцицкий Д.А., Славинская Е.М., Кардаш Т.Ю., Федорова Е.А.,
Стонкус О.А., Боронин А.И.
**Смешанные оксиды серебра и меди – перспективные каталитические материалы для реакций окисления** ..... 101

**УД-II-3**
Мытарева А.И., Канаев С.А., Баева Г.Н., Казаков А.В.,
Бокарев Д.А., Стахеев А.Ю.
**Удаление летучих органических соединений при температурах 25–250°C: окисление $C_2$–$C_6$ линейных алканов в присутствии озона** ..... 102

**УД-II-4**
Яшник С.А., Исмагилов З.Р.
**Дизельные окислительные катализаторы Pt-Pd/MnOx-$Al_2O_3$: свойства и потенциал для контроля над выбросами сажи** ..... 103

**УД-II-5**
Цодиков М.В., Чистяков А.В., Константинов Г.И., Гехман А.Е.
**Особенности воздействия микроволнового излучения (МВИ) на скоростное превращение высокостабильных соединений в плазменно-каталитическом режиме** ..... 105

**УД-II-6**
Иванова Ю.А., Исупова Л.А.
**Низкотемпературный катализатор разложения закиси азота на основе $Me_xCo_{3-x}O_4$ (Me: Mg, Ni) для использования в условиях процесса СКВ. Влияние состава и природы носителя** ..... 107

**УД-II-7**
Потылицына А.Р., Бауман Ю.И., Мишаков И.В., Тарасенко М.С.,
Серкова А.Н., Плюснин П.Е., Шубин Ю.В., Ведягин А.А.
**Влияние Mo и W на каталитическую активность самоорганизующихся Ni-катализаторов при разложении трихлорэтилена** ..... 109

**УД-II-8**
Зима А.М., Лякин О.Ю., Брыляков К.П., Талзи Е.П.
**Взаимосвязь между спиновым состоянием негемовых оксокомплексов железа(V) и энантиоселективностью каталитического эпоксидирования и региоселективностью гидроксилирования алифатических C–H групп** ..... 111

**УД-II-9**
Сидоренко А.Ю., Ли-Жуланов Н.Л., Mäki-Arvela P., Кравцова А.В., Peixoto A.F.,
Freire C., Волчо К.П., Салахутдинов Н.Ф., Агабеков В.Е., Мурзин Д.Ю.
**Контроль стереоселективности в $SO_3H$-катализируемой реакции Принса-Риттера для синтеза 4-амидотетрагидропирановых соединений** ..... 113

**УД-II-10**
Тен С., Торбина В.В., Светличный В.А., Водянкина О.В.
**Гибридные AgAu@UiO-66 катализаторы для селективного окисления пропиленгликоля в молочную кислоту** ..... 114

**УД-II-11**
Матвеева В.Г., Стадольникова П.Ю., Тихонов Б.Б., Сидоров А.И., Сульман М.Г.
**Гетерогенные катализаторы окисления органических соединений на основе иммобилизованных на альгинатных микросферах оксидоредуктаз** ..... 116

**УД-II-12**
Голубев К.Б., Яшина О.В., Ежова Н.Н., Колесниченко Н.В.
**Газофазное окислительное карбонилирование метана в уксусную кислоту в присутствии наноразмерных цеолитов** ..... 118

**УД-II-13**
Сычев В.В., Скрипников А.М., Тарабанько Н.В., Таран О.П.
**Перспективные бифункциональные Ru/C катализаторы переработки растительных полисахаридов в химические продукты на основе углеродного материала Сибунит** ..... 120

**УД-II-14**
Охлопкова Л.Б., Керженцев М.А., Исмагилов З.Р.
**Влияние состава активного компонента и носителя на физико-химические и каталитические свойства $Pd_xZn_{1-x}/Ti_{1-y}M_yO_{2\pm z}$ (M= Zr, Ce, Zn) в реакции селективного гидрирования тройной связи** ..... 122

**УД-II-15**
Редина Е.А., Кириченко О.А., Капустин Г.И., Чернова М.С.
**Нанесенные биметаллические наночастицы $CrO_x/Pd^0$ как новые эффективные катализаторы селективного гидрирования нитрилов и алкинов в мягких условиях** ..... 124

**УД-II-16**
Васильев А.В.
**Кислотные цеолиты - катализаторы электрофильных реакций в органическом синтезе** ..... 126

**УД-II-17**
Григорьева Н.Г., Куватова Р.З., Кутепов Б.И.
**Перспективы использования цеолитных катализаторов в синтезе базовых азот-гетероциклических соединений** ..... 128

**УД-II-18**
Караваев А.А., Локтев А.С., Землянский П.В., Дедов А.Г.
**Превращения изобутанола в полупродукты нефтехимии на цеолитсодержащих каталитических материалах, синтезированных гидротермально-микроволновым методом** ..... 129

**УД-II-19**
Исаева В.И., Дейко Г.С., Глухов Л.М., Кустов Л.М.
**Приготовление гетерогенных катализаторов на основе металл-органических каркасов (MOF) в условиях СВЧ-активации** ..... 131

**УД-II-20**
Хабушев Э.М., Новиков И.В., Яковлев В.Я., Илатовский Д.А., Гольдт А.Е., Красников Д.В., Насибулин А.Г.
**Аэрозольный синтез однослойных углеродных нанотрубок** ..... 133

**УД-II-21**
Кузнецов В.Л., Мосеенков С.И., Заворин А.В., Голубцов Г.В., Гойдин В.В., Рабинович О.С., Малиновский А.И., Лях М.Ю.
**Проблемы устойчивости работы реактора с псевдоожиженным слоем для синтеза многослойных углеродных нанотрубок** ..... 135

**УД-II-22**
Кадцына А.С., Мишаков И.В., Бауман Ю.И., Нецкина О.В., Серкова А.Н., Кибис Л.С., Ведягин А.А.
**Сравнительный анализ методов синтеза N-функционализированных углеродных нановолокон с использованием самоорганизующихся катализаторов Ni-M** ..... 137

**УД-II-23**
Куликова М.В.
**Новые катализаторы и процессы переработки углеродсодержащего сырья** ..... 139

**УД-II-24**
Салиев А.Н., Ильин В.Б., Нарочный Г.Б., Савостьянов А.А., Зубенко А.Ф., Яковенко Р.Е.
**Каталитический синтез углеводородов из продуктов газификации гудрона и отходов переработки растительной биомассы** ..... 141

**УД-II-25**
Синева Л.В., Наливайко Е.О., Грязнов К.О., Мордкович В.З.
**Роль цеолитов в тепло- и массообмене в гранулированных многофункциональных катализаторах синтеза Фишера–Тропша на основе кобальта** ..... 143

**УД-II-26**
Соромотин В.Н., Демченко С.С., Хлиян Г.Т., Лавренов С.А., Яковенко Р.Е., Митченко С.А.
**Регенерация *in situ* кобальтового катализатора селективного синтеза длинноцепочечных парафинов из CO и $H_2$** ..... 145

**УД-II-27**
Синев М.Ю., Лагунова Е.А., Гордиенко Ю.А., Фаттахова З.Т.,
Шашкин Д.П., Ломоносов В.И.
**Функции компонентов и механизм каталитического действия сложных оксидных катализаторов MWMn/$SiO_2$ (M – щелочной металл) окислительной конденсации метана** ..... 147

**УД-II-28**
Исмаилов Э.Г., Тагиев Д.Б., Зульфугарова С.А., Азимова Г.Н., Османова С.Н., Тибот Ж.У.
**Окислительная конверсия метана. Выбор катализатора и перспективные направления реакции** ..... 149

**УД-II-29**
Болтенков В.В., Таран О.П., Яшник С.А., Бабушкин Д.Э., Пармон В.Н.
**Исследование механизма селективного пероксидного окисления метана в присутствии Cu(Fe)-содержащих катализаторов со структурой MFI** ..... 151

**УД-II-30**
Восмериков А.А., Барбашин Я.Е., Восмерикова Л.Н.
**Превращение пропана в ароматические углеводороды на Zn-пентасилах с микро-мезопористой структурой** ..... 153

**УД-II-31**
Назимов Д.А., Климов О.В., Сайко А.В., Дик П.П., Пахарукова В.П.,
Глазнева Т.С., Носков А.С.
**Влияние кислотных свойств алюмооксидных носителей алюмохромовых катализаторов на характеристики оксида хрома и активность в дегидрировании изобутана** ..... 155

**УД-II-32**
Карпова Т.Р., Булучевский Е.А., Лавренов А.В., Моисеенко М.А.,
Гуляева Т.И., Юрпалов В.Л., Арбузов А.Б.
**Влияние природы носителя на формирование активных центров Ni-Mo катализаторов превращения этилена в пропилен** ..... 157

**УД-II-33**
Кузнецов Б.Н., Таран О.П., Барышников С.В., Казаченко А.С.,
Мирошникова А.В., Скрипников А.М.
**Восстановительная делигнификация древесины березы в среде этанола в присутствии катализатора Ru/углерод** ..... 159

**УД-II-34**
Громов Н.В., Медведева Т.Б., Лукоянов И.А., Тимофеева М.Н.,
Жижина Е.Г., Таран О.П., Пармон В.Н.
**Разработка процесса гидролиза-окисления возобновляемого растительного и микробиального сырья в муравьиную кислоту в присутствии гетерополикислотных катализаторов** ..... 161

**УД-II-35**
Чистякова П.А., Чистяков А.В., Шаповалов С.С., Цодиков М.В.
**Особенности каталитических превращений возобновляемого сырья в энергоносители, компоненты топлив и важные мономеры** ..... 163

**УД-II-36**
Медведева Т.Б., Громов Н.В., Лукоянов И.А., Тимофеева М.Н.,
Таран О.П., Пармон В.Н.
**Гидролиз-гидрогенолиз целлюлозы в этилен- и 1,2-пропиленгликоли в присутствии каталитических систем на основе карбидов вольфрама (I)** ..... 165

**УД-II-37**
Ван Я., Нуждин А.Л., Шаманаев И.В., Бухтиярова Г.А.[2]
**Восстановительное аминирование этил левулината в N-гексил-5-метил-2-пирролидон с использованием нанесённых никель-фосфидных катализаторах в проточном реакторе** ..... 167

**УД-II-38**
Усков С.И., Потемкин Д.И., Снытников П.В.
**Факельные газы, производство электричества, майнинг криптовалюты, утилизация углекислого газа и производство водорода. Что их объединяет?** ..... 169

**УД-II-39**
Симонов М.Н., Арапова М.В., Беспалко Ю.Н., Валеев К.Р.,
Смаль Е.А., Федорова В.Е., Садыков В.А.
**Катализаторы углекислотной конверсии метана и этанола: синтез в сверхкритических спиртах и исследование каталитической активности** ..... 171

**УД-II-40**
Смаль Е.А., Симонов М.Н., Кригер Т.А., Рогов В.А., Глазнева Т.С., Сараев А.А.,
Ищенко А.В., Еремеев Н.Ф., Садовская Е.М., Садыков В.А.
**Катализаторы на основе смешанных $Mn_xCr_{3-x}O_4$ оксидов для паровой конверсии этанола** ..... 173

**УД-II-41**
Федотов А.С., Цодиков М.В., Уваров В.И., Алымов М.И., Paul S., Dumeignil F.
**Каталитический мембранный реактор для процессов получения высокоочищенного водорода и ценных мономеров из органического сырья различного происхождения** ..... 175

**УД-II-42**
Степанова Л.Н., Бельская О.Б., Лихолобов В.А.
**Механохимический синтез слоистых гидроксидов как предшественников носителей и катализаторов** ..... 177

**УД-II-43**
Данилевич В.В., Надеина К.А., Герасимов Е.Ю., Шефер К.И.,
Климов О.В., Носков А.С.
**Синтез и характеризация псевдобемита - предшественника алюмооксидных носителей и катализаторов** ..... 179

**УД-II-44**
Вутолкина А.В., Байгильдин И.Г., Максимов А.Л., Караханов Э.А.
**Высокодисперсные катализаторы на основе сульфидов переходных металлов для гидроконверсии обводненного нефтяного сырья и бионефти** ..... 181

**УД-II-45**
Кустов А.Л., Тедеева М.А., Евдокименко Н.Д., Медведев А.А.
**Возможности вовлечения $CO_2$ в каталитические реакции с целью получения ценных продуктов** ..... 183

**УД-II-46**
Перейма В.Ю., Авдеенко Е.А., Сайко А.В., Климов О.В.
**Гидроочистка бензина каталитического крекинга с использованием двухстадийной схемы, включающей стадию удаления рекомбинантных меркаптанов**.....184

**УД-II-47**
Глотов А.П., Вутолкина А.В., Пимерзин Ал.А., Винокуров В.А.
**Катализаторы на основе наноструктурированных природных и синтетических алюмосиликатов для процессов нефтехимии и нефтепереработки** .....186

**УД-II-48**
Доронин В.П., Потапенко О.В., Сорокина Т.П., Липин П.В.,
Дмитриев К.И., Плехова К.С.
**Основные подходы к созданию цеолитсодержащих катализаторов нефтехимической направленности** .....188

**УД-II-49**
Богомолова Т.С., Смирнова М.Ю., Климов О.В., Носков А.С.
**Получение низкозастывающего дизельного топлива с помощью катализаторов изодепарафинизации, не содержащих благородных металлов**.....190

**УД-II-50**
Кирьянов Д.И., Смоликов М.Д., Белопухов Е.А., Шкуренок В.А., Яблокова С.С.,
Затолокина Е.В., Белый А.С., Лавренов А.В., Кондрашев Д.О., Клейменов А.И., Посохова О.М.
**Разработка и исследования нового катализатора риформинга для производства компонента автобензина с пониженным содержанием ароматических углеводородов**.....192

**УД-II-51**
Свириденко Н.Н., Уразов Х.Х.
**Крекинг тяжелых нефтей в присутствии NiCrWC катализатора** .....194

**УД-II-52**
Мазгаров А.М., Вильданов А.Ф., Корнетова О.М., Аслямов И.Р.,
Хрущева И.К., Аюпова Н.Р.
**Безотходная технология промысловой очистки нефти от сероводорода и меркаптанов** .....196

**Секция III: Катализаторы и каталитические процессы для энергетики будущего** .....198

**УДп-III-1**
Емелин А.В., Рудакова А.В., Бакиев Т.В., Силявка Е.С., Артемьев Ю.М., Рябчук В.К.
**Гетероструктурные материалы для преобразования солнечной энергии в «солнечное топливо»** .....198

**УД-III-2**
Потапенко К.О., Куренкова А.Ю., Черепанова С.В., Герасимов Е.Ю., Козлова Е.А.
**Синтез фотокатализаторов на основе $Cd_{1-x}Mn_xS$ для получения водорода под действием видимого света** .....200

**УД-III-3**
Мурзин П.Д., Лаптенкова А.В., Рудакова А.В., Емелин А.В., Bahnemann D.W.
**Влияние трёх- и пяти- валентного допирования на фотокаталитическую активность диоксида титана в фазе рутил**.....202

**УД-III-4**
Селищев Д.С., Ковалевский Н.С., Асмедьянова А.Д., Люлюкин М.Н., Козлов Д.В.
**Нанокомпозитные полупроводниковые материалы для фотокаталитической деструкции загрязнителей и разложения воды** ..... 204

**УД-III-5**
Каплин И.Ю., Тихонов А.В., Маслаков К.И., Дворяк С.В., Локтева Е.С.
**Оксид кремния в качестве эффективного модификатора поверхности церий/циркониевых оксидных катализаторов селективного окисления CO** ..... 206

**УД-III-6**
Тихов С.Ф., Минюкова Т.П., Валеев К.Р., Саланов А.Н., Черепанова С.Н., Садыков В.А., Сморыго О.Л., Микуцкий В.А.
**Композитные керамометаллические катализаторы паровой конверсии CO** ..... 208

**УД-III-7**
Гутерман В.Е., Алексеенко А.А., Беленов С.В., Могучих Е.А., Паперж К.О., Павлец А.С.
**Платиносодержащие электрокатализаторы для твердополимерных топливных элементов: пути повышения стабильности** ..... 210

**УД-III-8**
Ощепков А.Г., Симонов П.А., Кузнецов А.Н., Квон Р.И., Назмутдинов Р.Р., Зайковский В.И., Кардаш Т.И., Федорова Е.А., Шерстюк О.В., Боннефонт А., Савинова Е.Р.
**Никелевые катализаторы электроокисления водорода: влияние состояния поверхности Ni и электронный эффект второго металла** ..... 212

**УД-III-9**
Смирнова Н.В.
**Электрохимический синтез фото-, электро- и фотоэлектроактивных материалов для экологического катализа** ..... 214

**УД-III-10**
Порохин С.В., Никитина В.А., Абакумов А.М.
**Электрокатализаторы для реакции выделения кислорода в щелочной среде на основе перовскитов состава $La_{1-x}Ca_xFe_{1-y}Ni_yO_{3-\delta}$ (x=0, 0.3, 0,5; y=0.3, 0.5)** ..... 216

**УД-III-11**
Куриганова А.Б., Фаддеев Н.А., Леонтьев И.Н., Смирнова Н.В.
**Научные и технологические основы создания каталитически активных материалов в условиях нестационарного электролиза** ..... 218

**УД-III-12**
Никаншина Е.О., Грязнова Т.В., Холин К.В., Будникова Ю.Г.
**Электрокаталитическое фосфорилирование азотсодержащих гетероциклов** ..... 219

**УД-III-13**
Стрекалова С.О., Кононов А.И., Грязнова Т.В., Холин К.В., Будникова Ю.Г.
**Электрохимически индуцируемые реакции аминирования (гетеро)ароматических субстратов с участием переходных металлов** ..... 221

**УД-III-14**
Потемкин Д.И., Снытников П.В., Кириллов В.А., Собянин В.А.
**Каталитическая конверсия углеводородных топлив в синтез-газ для использования в энергоустановках** ..... 222

**УД-III-15**
Бауман Ю.И., Ковтун Б.Э., Ермоленко В.А., Мишаков И.В., Шубин Ю.В., Серкова А.Н., Ведягин А.А.
**Механохимический синтез сплавных металлических катализаторов разложения углеводородов (на углерод и водород)** ..... 224

**УД-III-16**
Бадмаев С.Д., Пинигина А.Е., Печенкин А.А., Беляев В.Д., Собянин В.А.
**Получение $H_2$/синтез-газа из кислородсодержащих органических соединений химии С1** ..... 226

**УД-III-17**
Дорофеева Н.В., Грабченко М.В., Ларичев Ю.В., Зайковский В.И., Liotta L.F., ВодянкинаО.В.
**Никелевые катализаторы углекислотной конверсии метана на основе носителя SBA-15, модифицированного оксидами La, Ce и Mn** ..... 228

**УД-III-18**
Грабченко М.В., Pantaleo G., Puleo F., Зайковский В.И., Liotta L.F., Водянкина О.В.
**Исследование никелевых катализаторов на основе индивидуальных и бинарных оксидов La и Ce в процессе углекислотной конверсии метана** ..... 230

**УД-III-19**
Садыков В.А., Краснов А.В., Беспалко Ю.Н., Еремеев Н.Ф., Сморыго О.Л.
**Получение водорода из этанола в мембранном реакторе с блочным катализатором** ..... 232

**УД-III-20**
Яновский Л.С., Варламова Н.И., Попов И.М., Бородако П.В.
**Влияние технологии производства на физико-химические и эксплуатационные свойства топлив для реактивных двигателей** ..... 234

**УД-III-21**
Евдокименко Н.Д., Капустин Г.И., Ткаченко О.П., Калмыков К.Б., Кустов А.Л.
**Гидрирование $CO_2$ на биметаллических Fe-содержащих катализаторах с добавками переходных металлов** ..... 235

**УД-III-22**
Нечаев Ю.С., Давыдов С.Ю., Денисов Е.А., Черетаева А.О., Шурыгина Н.А., Костикова Е.К., Вержичинская С.В., Гаврилов Ю.В.
**О проблеме «супер» хранения водорода в графитовых нановолокнах** ..... 237

**УД-III-23**
Нецкина О.В., Комова О.В., Симагина В.И., Озерова А.М., Тайбан Е.С.
**Разработка никельсодержащих катализаторов для твердых источников водорода на основе боргидрида натрия** ..... 239

**УД-III-24**
Минкина В.Г., Шабуня С.И., Санкир Н.Д., Калинин В.И., Алтаф С.Т.
**Нанодисперсный катализатор $Co/TiO_2$ для гидролиза $NaBH_4$** ..... 241

**УД-III-25**
Богдан В.И., Каленчук А.Н., Кустов Л.М.
**Каталитические системы хранения химически связанного водорода** ..... 243

**Секция IV: Промышленные катализаторы и каталитические процессы** ..... 244

**УДп-IV-1**
Верниковская Н.В.
**Математическое моделирование промышленных каталитических процессов** ..... 244

**УД-IV-2**
Хайрулин С.Р., Сальников А.В., Керженцев М.А., Исмагилов З.Р.
**Синтез водорода путем разложения сероводорода на каталитических мембранных реакторах** ..... 246

**УД-IV-3**
Розенкевич М.Б.
**Катализаторы в процессах разделения изотопов водорода** ..... 248

**УД-IV-4**
Бабина А.А., Тюняев А.А., Золотарский И.А., Воропаев И.Н., Соболев В.И.
**Пилотирование процесса селективного окисления пропана в акриловую кислоту с использованием VMoTeNb катализатора** ..... 250

**УД-IV-5**
Коледина К.Ф., Мугалимова Р.С.
**Процесс каталитического синтеза третбутиловых эфиров с применением цеолитных катализаторов** ..... 252

**УД-IV-6**
Борецкая А.В., Егорова С.Р., Храпов Д.В., Кубарев А.П., Ведерников О.С., Клейменов А.В., Резниченко И.Д., Андреева А.В., Ламберов А.А.
**Реальный фазовый состав промышленных оксидов алюминия и воспроизводимость катализаторов на их основе** ..... 254

**УД-IV-7**
Овчинников К.А., Пимерзин Ал.А., Андреева А.В., Резниченко И.Д., Клейменов А.В., Никулин М.В.
**Современные катализаторы гидроочистки дизельных фракций компании «Газпром нефть»** ..... 256

**УД-IV-8**
Сальников А.В., Яшник С.А., Исмагилов З.Р.
**Окислительное каталитическое обессеривание ДБТ на углеродных нанотрубках** ..... 257

**УД-IV-9**
Юсовский А.В., Шмелькова О.И., Алексеенко Л.Н., Болдушевский Р.Э., Можаев А.В., Гусева А.И., Никульшин П.А., Велиева Н.Т., Чернышева Е.А.
**Разработка каталитической системы глубокой дearоматизации смесевого среднедистиллятного сырья** ..... 259

**УД-IV-10**
Чудинов А.Н., Рябов В.Г., Першин Д.В.
**Анализ влияния параметров катализаторов процесса крекинга (FCC) на конверсию сырья и выходы целевых продуктов** ..... 261

**УД-IV-11**
Алтынкович Е.О., Веретельников К.В., Лутченко А.С., Короткова Н.В., Чембулаев А.Н.
**Возможности исследования катализаторов нефтепереработки в Инженерном центре по испытанию катализаторов** ..... 263

**УД-IV-12**
Голинский Д.В., Борисова Л.А., Рясной О.В., Белый А.С., Кузнецов С.Е., Андреева А.В., Ведерников О.С., Клейменов А.В., Мирошкина В.Д., Резниченко И.Д.
**Современный катализатор риформинга для получения компонента автобензина с пониженным содержанием ароматических углеводородов** ..... 265

**УД-IV-13**
Яблокова С.С., Смоликов М.Д., Кирьянов Д.И., Затолокина Е.В., Белопухов Е.А., Белый А.С., Лавренов А.В., Караванов А.Н., Романов А.А.
**Прогнозирование условий промышленной эксплуатации катализаторов риформинга по результатам лабораторных испытаний** ..... 267

**УД-IV-14**
Юнусов М.П., Джалалова Ш.Б., Насуллаев Х.А., Гуломов Ш.Т., Мустафаев Б.Ж.
**Роль адсорбентов при эксплуатации установок риформинга с хлорируемым катализатором** ..... 269

**УД-IV-15**
Смоликов М.Д., Кирьянов Д.И., Шкуренок В.А., Бикметова Л.И., Джикия О.В., Белопухов Е.А., Белый А.С.
**Катализаторы изомеризации бензиновых фракций для интегрированных процессов производства экологически чистых моторных топлив** ..... 271

**УД-IV-16**
Афокин М.И., Магомедова М.В., Ионин Д.А., Максимов А.Л.
**Комплексное исследование конверсии синтез-газа в углеводороды на цеолитных катализаторах** ..... 273

**УД-IV-17**
Мордкович В.З., Синева Л.В., Асалиева Е.Ю., Грязнов К.О.
**Комплексное сравнение высокопроизводительных кобальтовых катализаторов синтеза Фишера–Тропша с разными типами теплопроводящего скелета** ..... 275

**УД-IV-18**
Митченко С.А., Соромотин В.Н., Зубков И.Н., Яковенко Р.Е.
**Дезактивация Co-$Al_2O_3$/$SiO_2$ катализатора синтеза Фишера-Тропша при высоком давлении: причины и следствия** ..... 277

**УД-IV-19**
Еникеева Л.В., Губайдуллин И.М.
**Методы машинного обучения для решения обратных задач химической кинетики: Случайный лес** ..... 279

**УД-IV-20**
Белопухов Е.А., Калашников И.М., Шмыглева А.К., Белоусова Ж.А., Белый А.С.
**Ансамблевые методы машинного обучения для прогнозирования активности и селективности катализаторов** ..... 281

**УД-IV-21**
Иванчина Э.Д., Белинская Н.С., Быкова В.В.
**Прогностическое моделирование явлений тепломассопереноса на зерне катализатора процесса депарафинизации атмосферных газойлей** ..... 282

**УД-IV-22**
Назарова Г.Ю., Ивашкина Е.Н., Иванчина Э.Д., Воробьев А.
**Разработка математической модели гетерогенного каталитического процесса каталитического крекинга** ..... 284

**УД-IV-23**
Гаврилова Н.Н., Губин С.А., Мячина М.А., Сапунов В.Н., Скудин В.В.
**Причины интенсификации углекислотной конверсии в мембранном реакторе** ..... 286

**УД-IV-24**
Ламберов А.А., Храпов Д.В., Кубарев А.П., Ведерников О.С., Клейменов А.В., Резниченко И.Д., Андреева А.В.
**Из опыта промышленной реализации разработок. Взаимодействие с производителем и потребителем катализаторов** ..... 288

**УД-IV-25**
Шабуня С.И., Минкина В.Г., Калинин В.И.
**Катализаторы создаются для химических технологий?** ..... 289

**УД-IV-26**
Егорова С.Р, Ламберов А.А.
**Эволюция алюмохромовых катализаторов дегидрирования изобутана в кипящем слое. Серия КДИ** ..... 291

Круглый стол **«Катализ в добыче и переработке тяжелой и нетрадиционной нефти»** .... 292

**КС-1**
Вахин А.В., Мухаматдинов И.И., Ситнов С.А., Шарифуллин А.В., Нургалиев Д.К.
**Внутрипластовое деструктивное гидрирование смолисто-асфальтеновых веществ высоковязкой нефти в присутствии соединений переходных металлов в гидротермальных условиях** ..... 292

**КС-2**
Зайцев А.А.
**Selectum – инновационные катализаторы крекинга и гидропроцессов. От достижений в R&D к строительству современного завода** ..... 294

**Молодёжная школа по катализу «Физико-химические методы исследования – ключ к пониманию принципов каталитического действия»** ..... 296

**Пленарные лекции** ..... 297

**ПЛм-1**
Бугаев А.Л., Усольцев О.А., Скорынина А.А., Солдатов А.В.
**Синхротронное излучение для диагностики активных центров катализаторов при реалистичных технологических условиях** ..... 297

**ПЛм-2**
Стонкус О.А.
**Современные методы просвечивающей электронной микроскопии для изучения структуры катализаторов от нано- до атомного уровня** ..... 298

**ПЛм-3**
Медведев М.Г.
**Молекулярное моделирование - "микроскоп", в котором видно, как взаимодействуют отдельные молекулы** ..... 300

**ПЛм-4**
Яхваров Д.Г.
**Электрохимические методы генерирования и активации металлоорганических катализаторов для процессов олигомеризации и полимеризации этилена и получения новых материалов** ..... 302

**Устные доклады** ..... 303

**УДм-1**
Панафидин М.А., Бухтияров А.В., Просвирин И.П., Четырин И.А., Клюшин А.Ю., Зубавичус Я.В., Стахеев А.Ю., Бухтияров В.И.
**$O_2$- и CO-индуцированные сегрегации как способы управления составом поверхности модельного Pd-In/ВОПГ катализатора** ..... 303

**УДм-2**
Лащинская З.Н., Габриенко А.А., Арзуманов С.С., Freude D., Haase J., Степанов А.Г.
**Ароматизация пропана и н-бутана на цеолите Zn/H-BEA. Влияние природы Zn-центров ($Zn^{2+}$ и ZnO) на механизм и кинетику реакции** ..... 305

**УДм-3**
Гуляева Ю.К., Алексеева М.В., Булавченко О.А., Кремнева А.М., Герасимов Е.Ю., Каичев В.В., Яковлев В.А.
**Биметаллические высокопроцентные NiCu и NiZn катализаторы дегидрирования органических носителей водорода: структурные особенности и каталитическая активность** ..... 307

**УДм-4**
Санду М.П., Ковтунов М.А., Батурин В.С., Курзина И.А.
**Влияние атомного соотношения Pd:Bi в катализаторах Pdx:Biy/$Al_2O_3$, используемых в реакции окисления глюкозы, и моделирование нанокластеров Pd-Bi** ..... 309

**УДм-5**
Романова Т.С., Надеина К.А., Габриенко А.А., Пахарукова В.П., Герасимов Е.Ю., Просвирин И.П., Данилова И.Г., Климов О.В., Носков А.С.
**Влияние введения кремния на стадии формования носителя на свойства NiMo/$Al_2O_3$ катализаторов предгидроочистки сырья каталитического крекинга** ..... 311

**УДм-6**
Маколкин Н.В., Kim H.U., Паукштис Е.А., Jae J., Бальжинимаев Б.С.
**Исследование механизма гидрирования уксусной кислоты на Pt-ReOx/$TiO_2$ катализаторе методом in situ/operando FTIR спектроскопии** ..... 313

**УДм-7**
Бандурист П.С., Пичугина Д.А.
**Квантово-химическое моделирование окисления CO на кластере $Cu_{12}S_6(PH_3)_8$** ..... 315

**УДм-8**
Исламов Д.Н., Рихтер Н.А., Тюмкина Т.В.
**Квантовохимическое исследование механизма образования 2,5-дифенил-3-этил-1*H*-пиррола в Ti-катализируемой реакции бут-1-ина с $EtAlCl_2$ и бензонитрилом** ..... 317

**УДм-9**
Очереднюк Е.А., Гафиатуллин Б.Х., Султанова Э.Д., Бурилов В.А., Антипин И.С.
**Медные катализаторы на основе производных NHC-содержащих *п-трет*-бутилтиакаликс[4]арена в конформации *1,3-альтернат*** ..... 319

**УДм-10**
Колганов А.А., Габриенко А.А, Степанов А.Г., Пидько Е.А.
**Метод функционала плотности для предсказания химических сдвигов $^{13}C$ в спектрах ЯМР метоксидных интермедиатов на поверхности цеолитов** ..... 321

**УДм-11**
Белик Ю.А., Ковалева Е.А., Водянкина О.В.
**Новый способ приготовления фотокаталитических систем на основе оксидов/силикатов висмута** ..... 323

**УДм-12**
Бикмеева А.Х., Палатов Э.Р., Ковязин П.В., Парфенова Л.В.
**Роль Zr,Zr- и Zr,Al- гидридных интермедиатов в реакциях ди- и олигомеризации терминальных алкенов** ..... 325

**УДм-13**
Шмаков М.М., Приходько С.А., Пешков Р.Ю., Адонин Н.Ю.
**Сравнение методов установления силы кислотности арилдифторборанов – мягких гомогенных кислот Льюиса** ..... 327

**УДм-14**
Елисеев Е.А., Пичугина Д.А.
**Структурная динамика атомных кластеров золота** ..... 329

**УДм-15**
Ласкин А.И., Ильясов И.Р., Ламберов А.А.
**Трансформация солей палладия в процессе синтеза катализатора селективного гидрирования** ..... 331

**УДм-16**
Глыздова Д.В., Афонасенко Т.Н., Шляпин Д.А.
**Гидрирование ацетилена на катализаторе Pd-Zn/Сибунит: влияние растворителя** ..... 333

**УДм-17**
Четырин И.А., Бухтияров А.В., Федоров А.Ю., Просвирин И.П., Шаворский А., Зубавичус Я.В., Бухтияров В.И.
**Изучение модельного массивного Pd-Au/Ir катализатора в реакции окисления CO методами *in situ* РФЭС и масс-спектрометрии** ..... 335

**УДм-18**
Ревякин М.Е., Казаков М.О., Надеина К.А., Ватутина Ю.В., Климов О.В., Носков А.С.
**Влияние состава пропиточного раствора на кислотные и гидрирующие свойства NiMo цеолитных катализаторов гидрокрекинга** ..... 337

**УДм-19**
Корягин А.В., Фукина Д.Г., Сулейманов Е.В., Королева А.В., Жижин Е.В.
**Исследование фотокаталитических свойств $RbTe_{1.5}W_{0.5}O_6$** ..... 339

**УДм-20**
Вормс Е.А., Ощепков А.Г.
**Влияние состава и структуры электроосажденных NiCu частиц на их активность в реакции электроокисления боргидрида в щелочной среде** ..... 341

**УДм-21**
Ульянкина А.А., Куриганова А.Б.
**Особенности электрохимического синтеза фотоактивных материалов на основе оксида цинка и их применение в фото- и электрокатализе** ..... 343

**УДм-22**
Горлова А.М., Потемкин Д.И., Симонов П.А., Снытников П.В., Собянин В.А.
**Pt-содержащие катализаторы реакции низкотемпературной паровой конверсии CO** ..... 345

**УДм-23**
Журенок А.В., Васильченко Д.Б., Козлова Е.А.
**Фотокатализаторы на основе g-$C_3N_4$, допированного родием и платиной, для получения водорода под действием видимого света** ..... 347

**УДм-24**
Мирошникова А.В., Барышников С.В., Маляр Ю.Н., Таран О.П., Кузнецов Б.Н., Яковлев В.А.
**Деполимеризация органосольвентных лигнинов сосны и осины в присутствии Ni-содержащих катализаторов** ..... 349

**УДм-25**
Шаманаева И.А., Юй Ч., Утемов А.В., Сладковский Д.А., Пархомчук Е.В.
**Влияние метода приготовления геля предшественников на каталитическую активность SAPO-34 различного состава в процессе конверсии метанола в олефины** ..... 351

**УДм-26**
Климаева Л.А., Долганов А.В.
**Изучение синергетического эффекта при протекании электрокаталитической реакции получения молекулярного водорода в присутствии пиридина, бипиридинов и их производных** ..... 353

**УДм-27**
Аминев Т.Р., Цыганенко А.А.
**ИК-Фурье-спектроскопия адсорбированного озона** ..... 355

**Стендовые доклады** ..... 357

**Секция I: Фундаментальные основы катализа** ..... 358

**СД-I-1**
Ашаткина М.А., Никеров Д.С., Резников А.Н., Климочкин Ю.Н.
**Асимметрический синтез кислородсодержащих гетероциклов на основе Ni(II)-катализируемой реакции Михаэля** ..... 358

**СД-I-2**
Бадырова Н.М., Ниндакова Л.О.
**Влияние размера наночастиц родия на каталитическую активность в гидрировании ацетофенона с переносом водорода** ..... 360

**СД-I-3**
Сараев А.А., Булавченко О.А., Винокуров З.С., Яшник С.А., Кремнева А.М., Сальников А.В., Каичев В.В.
**Взаимосвязь активности и атомарного строения Pt-Pd биметаллических катализаторов полного окисления метана** ..... 362

**СД-I-4**
Веселов Г.Б., Карнаухов Т.М., Ведягин А.А.
**Термопрограммируемое восстановление двухкомпонентных оксидных систем на основе MgO: влияние pH при стадии золь-гель синтеза** ..... 363

**СД-I-5**
Воробьева Е.Е., Лузина Е.В., Мельгунов М.С., Пархомчук Е.В.
**Формирование текстурных свойств оксида алюминия, синтезированного темплатным методом** ..... 365

**СД-I-6**
Габдуллин А.М., Кадикова Р.Н., Рамазанов И.Р., Мозговой О.С., Джемилев У.М.
**Новая реакция хлортиолирования замещенных 2-алкиниламинов с помощью метансульфонилхлорида под действием системы реагентов $NbCl_5$-Mg** ..... 367

**СД-I-7**
Герасимов Е.Ю., Кашкаров А.О., Мороз Б.Л., Булушев Д.А., Голубь Ф.С., Пруээл Э.Р.
**Детонационный синтез катализаторов разложения муравьиной кислоты** ..... 369

**СД-I-8**
Исламов Д.Н., Тюмкина Т.В., Парфенова Л.В.
**Квантовохимическое исследование стереоселективности реакции олигомеризации алкенов с участием алкилхлоридных биметаллических комплексов на основе цирконо- и титаноценов** ..... 370

**СД-I-9**
Селиванова А.В., Айдаков Е.Е., Демина В.Г., Литвинцева К.А., Сараев А.А., Каичев В.В., Бухтияров В.И.
**Окисление метанола и этанола на Pt(111): *Operando* исследование методом PM IRRAS** ..... 372

**СД-I-10**
Ковалев Е.В., Садовская Е.М.
**Влияние монооксида углерода на скорость окисления пропана на платиновом стекловолокнистом катализаторе** ..... 374

**СД-I-11**
Коледина К.Ф., Коледин С.Н., Губайдуллин И.М.
**Многокритериальное оптимальное управление условиями проведения каталитических реакций на основе детализированной кинетики** ..... 376

**СД-I-12**
Лившиц Г.Д., Игнатов С.К.
**Теоретический дизайн самособирающихся лигандных монослоев платиновых катализаторов для регио- и стереоселективных адсорбции и катализа** ..... 378

**СД-I-13**
Лубов Д.П., Брылякова А.А., Талзи Е.П., Брыляков К.П.
**Бензильное С-Н окисление арилалканов пероксикарбоновыми кислотами, катализируемое аминопиридиновыми комплексами палладия (II)** ..... 380

**СД-I-14**
Моисеев А.В., Максимов Н.М., Солманов П.С., Томина Н.Н., Тыщенко В.А.
**Роль носителя $Al_2O_3$ в межмолекулярном переносе водорода азоторганическими соединениями** ..... 382

**СД-I-15**
Потапов К.В., Денисов Д.А., Новиков Р.А., Томилов Ю.В.
**Донорно-акцепторные бициклопропаны: синтез и реакции с 4-фенил-1,2,4-триазол-3,5-дионом при катализе трифлатами РЗЭ** ..... 384

**СД-I-16**
Смирнов М.Ю., Калинкин А.В., Сорокин А.М., Бухтияров В.И.
**Взаимодействие наночастиц металлов, нанесенных на высоко ориентированный пиролитический графит, с $NO_2$ при комнатной температуре** ..... 386

**СД-I-17**
Смирнов М.Ю., Калинкин А.В., Ковтунова Л.М., Бухтияров В.И.
**Приготовление одноцентровых иридиевых катализаторов методом вакуумного напыления комплекса [Ir(COD)(IMes)Cl] на поверхность ВОПГ** ..... 388

**СД-I-18**
Хазанов Н.А., Солонин М.Д., Писарев Д.А., Григорян Н.С., Аснис Н.А., Ваграмян Т.А.
**Увеличение адгезионный свойств носителя катализатора на основе высокопористых ячеистых материалов** ..... 390

**СД-I-19**
Старожицкая А.В., Магомедова М.В., Кравцов М.С.
**Моделирование кинетики реакции получения олефинов из ДМЭ на катализаторе Mg-ZSM-5/$Al_2O_3$** ..... 392

**СД-I-20**
Моисеев А.В., Максимов Н.М., Солманов П.С., Томина Н.Н., Тыщенко В.А.
**Кинетические исследования реакций гидродесульфуризации смесевого сырья установки каталитического крекинга** ..... 394

**СД-I-21**
Назаров И.В., Бермешева Е.В., Хрычикова А.П., Катаранова К.Д., Бермешев М.В.
**Аддитивная полимеризация N-замещенных 5,6-норборнендикарбоксиимидов** ..... 396

**СД-I-22**
Шалыгин А.С., Казарян С.Г., Мартьянов О.Н.
**Исследование процессов осаждения тяжелых компонентов нефти в динамических условиях потока методом инфракрасной спектроскопии с матричным детектированием (химическая визуализация)** ..... 397

**СД-I-23**
Яшник С.А., Болтенков В.В., Таран О.П., Пармон В.Н.
**Варьирование структуры Cu-центров Cu-ZSM-5 катализатора как способ регулирования активности в пероксидном окислении метана** ..... 399

**Секция II: Перспективные катализаторы и каталитические процессы** ..... 401

**СД-II-1**
Аглиуллин М.Р., Хайруллина З.Р., Забиров А.Р., Мещерякова Е.С., Шуваева В.Р., Кутепов Б.И.
**Формирование промежуточных фаз при кристаллизации силикоалюмофосфата SAPO-11 - новый путь в управление его морфологией и вторичной пористой структурой**. ..... 401

**СД-II-2**
Акимов А.С., Панин С.В., Восмериков А.В., Журавков С.П.
**Структурная характеризация исходных и вторичных высокомолекулярных соединений нефти** ..... 402

**СД-II-3**
Андреева Ю.А., Никитина Н.А., Пичугина Д.А.
**Окислительное дегидрирование этанола на оксиде ванадия: поиск модели катализатора и исследование механизма** ..... 404

**СД-II-4**
Афонникова С.Д., Мишаков И.В., Бауман Ю.И.,
Тренихин М.В., Шубин Ю.В., Ведягин А.А.
**Исследование процесса углеродной эрозии сплава Ni-Cu в атмосфере этилена с получением углеродных нановолокон** ..... 405

**СД-II-5**
Байгильдин И.Г., Вутолкина А.В., Максимов А.Л., Караханов Э.А.
**Ni-Mo-сульфидные катализаторы в гидродеоксигенации компонентов бионефти в системе CO/$H_2O$** ..... 407

**СД-II-6**
Аликин Е.А., Бакшеев Е.О., Денисов С.П.
**Влияние бисерного размола суспензий оксидных носителей на термостабильность покрытий трехмаршрутных катализаторов, формируемых на их основе** ..... 409

**СД-II-7**
Бердникова П.В., Селиванова Н.В., Чесалов Ю.А., Усламин Е.А., Хлебникова Т.Б.,
Балтахинов В.П., Пай З.П.
**Пероксополиоксокомплексы вольфрама – перспективные катализаторы окисления органических соединений пероксидом водорода** ..... 410

**СД-II-8**
Бикметова Л.И., Казанцев К.В., Джикия О.В., Затолокина Е.В., Смоликов М.Д., Белый А.С.
**Оптимизация условий приготовления нанесенных сульфатциркониевых катализаторов изомеризации бензиновых фракций** ..... 412

**СД-II-9**
Боев С.С., Засыпалов Г.О., Рубцова М.И., Глотов А.П., Винокуров В.А.
**Ru-содержащий катализатор на основе модифицированных галлуазитных нанотрубок для гидрооблагораживания бионефти** ..... 414

**СД-II-10**
Борисов Д.Д., Чермашенцев Г.Р., Новиков Р.А., Томилов Ю.В.
**Катализируемое $GaCl_3$ взаимодействие β-стирилмалонатов с производными фурфурола** ..... 416

**СД-II-11**
Борисова И.А., Новиков Р.А., Томилов Ю.В.
**"Циклопропанирование циклопропанов": катализируемое $GaCl_3$ циклопропанирование донорно-акцепторных циклопропанов диазоэфирами** ..... 417

**СД-II-12**
Гордина Н.Е., Борисова Т.Н., Афанасьева Е.Е., Румянцев Р.Н.
**Комбинированный подход к синтезу LTA мембран** ..... 418

**СД-II-13**
Борщ В.Н., Быстрова И.М., Жук С.Я., Пугачева Е.В., Глотов А.П.,
Смирнова Е.М., Винокуров В.А.
**Синтез в режиме низкотемпературного горения нанесенных катализаторов глубокого окисления углеводородов и CO и метанирования $CO_2$ на основе галлуазита** ..... 420

**СД-II-14**
Ботин А.А., Болдушевский Р.Э., Можаев А.В., Никульшин П.А.
**Селективное реакционное адсорбционное обессеривание олефинсодержащего сырья на Ni-Zn нанесенных системах** ..... 422

**СД-II-15**
Бугрова Т.А., Филоненко А.В., Савельева А.С., Харламова Т.С., Мамонтов Г.В.
**Pt/$CeO_2$ катализаторы на основе предвосстановленного $CeO_2$ для гидрирования нитробензола в анилин** ..... 424

**СД-II-16**
Васютин П.Р., Ивакин Ю.Д., Гордиенко Ю.А., Лагунова Е.А., Шашкин Д.П., Синев М.Ю.
**Синтез сложных оксидных катализаторов с использованием обработки в водных флюидах** ..... 426

**СД-II-17**
Волков И.Н., Ковальский А.М., Конопацкий А.С., Штанский Д.В.
**Наночастицы Pt/h-BN(O) для гидрирования $CO_2$** ..... 428

**СД-II-18**
Гончарова Д.А., Харламова Т.С., Светличный В.А.
**Влияние состава и морфологии НЧ $CuO_x$, полученных ИЛА в растворе $H_2O_2$, на каталитическое и фотокаталитическое разложение органических загрязнителей** ..... 430

**СД-II-19**
Горбунова А.С., Бондарева В.М., Саланов А.Н., Соболев В.И.
**Окислительное дегидрирование этана в этилен на смешанных оксидах MoVTeNb с модифицирующей добавкой Ce** ..... 431

**СД-II-20**
Саломатина Е.В., Горбунова М.С., Смирнова Л.А.
**Фотокаталитическое разложение фенолов в присутствии органо-неорганических сополимеров, содержащих полититаноксид и наночастицы Au, Ag** ..... 433

**СД-II-21**
Горелышева В.Е., Харлампиди Х.Э., Мисбахова Ф.Ф., Бочков М.А., Шинкарев А.А. (мл)
**Физико-химические и каталитические свойства $ZrO_2$-носителя $CrO_x$-катализатора дегидрирования изопентана** ..... 435

**СД-II-22**
Гостева А.Н., Куликова М.В., Семушина Ю.П., Чудакова М.В.
**Каталитическая активность продуктов, полученных термолизом $[Co(NH_3)_6][Fe(CN)_6]$ в различных газовых атмосферах, в процессе гидрирования CO** ..... 437

**СД-II-23**
Григорьева А.Р., Колобова Е.Н., Carabineiro S.A.C., Mäki-Arvela P., Murzin D. Yu., Пестряков А.Н.
**Ag катализаторы жидкофазного окисления бетулина: влияние природы носителя на размер и распределение наночастиц Ag** ..... 439

**СД-II-24**
Громов Н.В., Медведева Т.Б., Лукоянов И.А., Тимофеева М.Н., Пармон В.Н.
**Гидролиз-окисление целлюлозы в муравьиную кислоту в присутствии твердых катализаторов органических солей Mo-V-P ГПК гетерополикислот** ..... 441

**СД-II-25**
Дубков К.А., Семиколенов С.В., Иванов Д.П., Харитонов А.С.
**Селективное оксигенирование олефинов легкой фракции бензина каталитического крекинга закисью азота** ..... 443

**СД-II-26**
Дубков К.А., Парфенов М.В., Иванов Д.П., Харитонов А.С.
**Газофазное окисление пропан-пропиленовой смеси закисью азота** ..... 445

**СД-II-27**
Емельянов М.А., Столетова Н.В., Малеев В.И., Ларионов В.А.
**Комплекс кобальта в качестве донора водородной связи для фиксации углекислого газа в циклические карбонаты в мягких условиях** ..... 447

**СД-II-28**
Заикин П.А., Дян О.Т.
**Межфазный, металлокомплексный и механоредокс-катализ в твердофазном электрофильном фторировании** ..... 449

**СД-II-29**
Сухоруков Д.А., Алексеева М.В., Заикина О.О., Булавченко О.А., Казаков М.О., Ревякин М.Е., Грачев А.Н., Kikhtyanin O., Kubička D., Яковлев В.А.
**Особенности каталитической гидроконверсии продуктов пиролиза иловых осадков коммунальных очистных сооружений и их модельных смесей** ..... 451

**СД-II-30**
Иванова М.С., Вишнецкая М.В., Томский К.О., Зайнулин С.М.
**Окисление диоксида серы во фторидах натрия и кальция** ..... 453

**СД-II-31**
Засыпалов Г.О., Боев С.С., Глотов А.П., Винокуров В.А.
**Наноструктурированные Ru- и Pt-содержащие катализаторы для гидродеоксигенации компонентов бионефти** ..... 455

**СД-II-32**
Зиядуллаев О.Э., Абдурахманова С.С., Тиркашева С.С., Отамухамедова Г.К., Буриев Ф.Х., Аблакулов Л.К.
**Синтез ароматических ацетиленовых спиртов с использованием катализатора трифторметилсульфоната цинка и олова** ..... 457

**СД-II-33**
Зубков А.В., Вышегородцева Е.В., Бугрова Т.А., Мамонтов Г.В.
**Разработка Pt-Ga катализаторов для дегидрирования пропана на основе иерархических силикатных материалов** ..... 459

**СД-II-34**
Ильясов И.Р., Киргизов А.Ю., Ламберов А.А.
**Катализаторы и процесс снижения вязкости и гидрооблагораживания нефти на макропористых носителях** ..... 461

**СД-II-35**
Веприкова Е.В., Ионин В.А., Скрипников А.М., Казаченко А.С., Таран О.П.
**Интегрированный процесс экстракционно-каталитической обработки механически активированных образцов коры сосны** ..... 462

**СД-II-36**
Камалеев М.Ф., Гаврилин И.М., Дронов А.А., Гаврилов С.А.
**Синтез и фотокаталитические свойства модифицированных медью нанотрубок анодного оксида титана** ..... 464

**СД-II-37**
Ким О.А., Коклин А.Е., Покусаева Я.А., Богдан В.И.
**Восстановление диоксида углерода на Fe-нанесенных на углеродный носитель катализаторах** ..... 465

**СД-II-38**
Кобзарь Е.О., Степанова Л.Н., Бельская О.Б.
**Катализаторы селективного гидрирования на основе Co- содержащих СДГ** ..... 467

**СД-II-39**
Мазурова К.М., Ставицкая А.В.
**Синтез и исследование моно- и биметаллических катализаторов на основе алюмосиликатных нанотрубок галлуазита для получения синтетических продуктов по методу Фишера-Тропша** ..... 469

**СД-II-40**
Макеева Д.А., Куликов Л.А.
**Катализаторы на основе пористых ароматических каркасов для гидрирования продуктов переработки лигноцеллюлозной биомассы** ..... 471

**СД-II-41**
Моисеев А.В., Максимов Н.М., Солманов П.С., Томина Н.Н., Тыщенко В.А.
**Влияние азоторганических и ароматических углеводородов на гидрогенолиз дибензотиофена в присутствии сульфидных катализаторов** ..... 473

**СД-II-42**
Евдокимова Е.В., Мацкан П.А., Зубков А.В., Мамонтов Г.В.
**Иерархические материалы на основе диатомита для сорбции и катализа** ..... 475

**СД-II-43**
Матвеева А.Н., Зайцева Н.А., Пахомов Н.А., Мурзин Д.Ю.
**Pt- и K-промотированный нанесенный оксид галлия как высокостабильный катализатор для дегидрирования изобутана** ..... 477

**СД-II-44**
Гребенникова О.В., Сульман А.М., Матвеева В.Г., Сульман М.Г.
**Биокатализаторы на основе ферментов класса оксидоредуктаз** ..... 479

**СД-II-45**
Матвеева В.Г., Сульман А.М., Гребенникова О.В., Молчанов В.П., Тихонов Б.Б., Сидоров А.И., Сульман М.Г.
**Глюкозооксидаза, иммобилизованная на магнитоотделяемый оксид циркония: каталитические свойства и стабильность** ..... 481

**СД-II-46**
Матиева З.М., Снатенкова Ю.М., Колесниченко Н.В.
**Конверсия CO и $H_2$ в смесь жидких углеводородов с повышенным содержанием триптана** ..... 483

**СД-II-47**
Машкин М.Ю., Тедеева М.А., Фёдорова А.А., Кустов А.Л.
**Влияние состава и текстуры носителей хромоксидных катализаторов в реакции окислительного дегидрирования пропана в присутствии $CO_2$** ..... 485

**СД-II-48**
Медведев А.А., Бельдова Д.А., Кустов А.Л.
**Углекислотная конверсия гидролизного лигнина, катализируемая соединениями железа и кобальта** ..... 487

**СД-II-49**
Мельников А.А., Гордина Н.Е., Афанасьева Е.Е., Румянцев Р.Н.
**Механохимическое модифицирование вермикулита** ..... 489

**СД-II-50**
Мещеряков Е.П., Решетников С.И., Князев А.С., Курзина И.А.
**Повышение энергосбережения адсорбционных систем осушки газов на основе оксида алюминия** ..... 490

**СД-II-51**
Михайлова А.Н., Каюкова Г.П., Косачев И.П, Гареев Б.И., Насырова З.Р., Варфоломеев М.А.
**Превращения органического вещества высокоуглеродистой доманиковой породы в гидротермально-каталитических процессах** ..... 492

**СД-II-52**
Михеева Н.Н., Зайковский В.И., Мамонтов Г.В.
**Ag-$CeO_2$/SBA-15 системы в качестве сорбентов-катализаторов для удаления летучих органических соединений из воздуха** ..... 494

**СД-II-53**
Леванова С.В., Моисеева С.В., Красных Е.Л., Сафронов С.П.
**Кислотный катализ в процессах этерификации при синтезе новых сложноэфирных продуктов на основе возобновляемого сырья** ..... 496

**СД-II-54**
Мацукевич Р.П., Ненашева М.В., Горбунов Д.Н.
**Тандемная реакция гидроформилирования-ацетализации для синтеза циклических ацеталей из низших олефинов и полиолов** ..... 497

**СД-II-55**
Охлопкова Л.Б., Сухова О.Б., Керженцев М.А., Исмагилов З.Р.
**Каталитические свойства оксидов Ni-содержащих катализаторов, приготовленных золь-гель методом, в реакции пароуглекислотной конверсии метана** ..... 499

**СД-II-56**
Павлова С.Н., Иванова Ю.А., Цыбуля С.В., Нартова А.В., Чесалов Ю.А., Исупова Л.А.
**Влияние природы исходных веществ на формирование слоистого перовскита $Sr_2TiO_4$ при синтезе с использованием механохимической активации и его активность в окислительной конденсации метана** ..... 501

**СД-II-57**
Папета О.П., Зубков И.Н., Демченко С.С., Лавренов С.А., Яковенко Р.Е.
**Сравнение каталитических показателей композитных Co-катализаторов на основе модифицированных щелочью цеолитов Beta и ZSM-5** ..... 503

**СД-II-58**
Печенкин А.А., Потемкин Д.И., Глотов А.П., Собянин В.А.
**Прямой синтез ДМЭ гидрированием $CO_2$ на $In_2O_3$-содержащих катализаторах, нанесенных на галлуазитные нанотрубки** ..... 505

**СД-II-59**
Писарцева А.И., Арефьева О.Д., Васильева М.С.
**Фотокаталитическая активность гетероструктур $Bi_2O_3/Bi_2SiO_5$, синтезированных золь-гель методом** ..... 507

**СД-II-60**
Поликарпова П.Д., Акопян А.В., Анисимов А.В.
**Микроволновой синтез и каталитическая активность наноразмерных оксидов молибдена и вольфрама в реакциях окисления сероорганических соединений** ..... 509

**СД-II-61**
Клименко А.С., Приходько С.А., Шабалин А.Ю., Тертишников И.В., Адонин Н.Ю.
**Оптимизация способов получения солей диалкилимидазолия и их применение в каталитических процессах гидродегалогенирования и алкилирования ароматических соединений** ..... 510

**СД-II-62**
Ростовщикова Т.Н., Голубина Е.В., Локтева Е.С., Тарханова И.Г., Шилина М.И., Гуревич С.А., Явсин Д.А.
**Метод лазерного электродиспергирования металлов для синтеза биметаллических катализаторов** ..... 512

**СД-II-63**
Рубцова М.И., Боев С.С., Пимерзин А.А., Глотов А.П., Винокров В.А.
**Микро-мезопористые катализаторы на основе природных алюмосиликатных нанотрубок галлуазита** ..... 513

**СД-II-64**
Румянцев Р.Н., Батанов А.А., Ильин А.А., Ильин А.П., Богомолова Е.Д., Цымбалист И.Н.
**Влияние метода получения на физико-химические свойства, активность и селективность катализаторов низкотемпературного синтеза метанола** ..... 515

**СД-II-65**
Савельева А.С., Вышегородцева Е.В., Мамонтов Г.В.
**Биметаллические Pt-Ag/MCM-41 катализаторы восстановления нитросоединений при атмосферном давлении** ..... 517

**СД-II-66**
Ильин В.Б., Зубков И.Н., Савостьянов А.П., Яковенко Р.Е.
**Риформинг попутного нефтяного газа в синтез-газ на промышленных никелевых катализаторах** ..... 519

**СД-II-67**
Серебренников Д.В., Григорьева Н.Г., Кутепов Б.И.
**Кристаллические и аморфные алюмосиликаты в олигомеризации олефинов $C_5$** ..... 521

**СД-II-68**
Красный Б.Л., Красный А.Б., Королев М.Н., Серебрянский Д.А., Сластилов А.А., Тяпкова И.О., Яшник С.А., Шикина Н.В., Хайрулин С.Р, Носков А.С., Исмагилов З.Р.
**Высокоэффективная очистка газов в каталитическом керамическом фильтре** ..... 522

**СД-II-69**
Сидоренко А.Ю., Курбан Ю.М., Ильина И.В., Волчо К.П., Салахутдинов Н.Ф., Мурзин Д.Ю., Агабеков В.Е.
**Синтез полициклических тетрагидрофурановых соединений на основе 3-карена в присутствии слоистых алюмосиликатов** ..... 524

**СД-II-70**
Софьичева О.С., Кагилева А.А., Бузюрова Д.Н., Бабаев В.М., Бекмухамедов Г.Э., Зуева Е.М., Яхваров Д.Г.
**α-Фосфино-α-аминокислоты: модифицированные лиганды для коммерческого процесса производства линейных α-олефинов низших фракций $C_4$-$C_{10}$ по технологии Shell Higher Olefin Process (SHOP) с участием комплексов никеля** ..... 525

**СД-II-71**
Стрекалова А.А., Шестеркина А.А.
**Применение биметаллических Fe-Cu катализаторов в селективном гидрировании сложных эфиров** ..... 527

**СД-II-72**
Манаенков О.В., Кислица О.В., Раткевич Е.А., Матвеева В.Г.,
Косивцов Ю.Ю., Сульман М.Г.
**Гидролитическое гидрирование инулина в маннит с использованием магнитноотделяемого катализатора** ..... 528

**СД-II-73**
Матвеева В.Г., Сальникова К.Е., Ларичев Ю.В., Быков А.В., Сидоров А.И., Сульман М.Г.
**Селективное гидрирование фурфурола: каталитические свойства наночастиц металлов, стабилизированных в порах сверхсшитого полимера**..... 530

**СД-II-74**
Сычев В.В., Еремина А.О., Зайцева Ю.Н., Таран О.П.
**Разработка катализаторов Zr/SBA-15 для процессов межмолекулярного переноса водорода для получения гамма-валеролактона из левулиновой кислоты**..... 532

**СД-II-75**
Таратайко А.В., Мамонтов Г.В.
**Катализатор на основе нанесенных на оксид графена наночастиц Ag и $CeO_2$ для восстановления 4-нитрофенола** ..... 534

**СД-II-76**
Тимофеев К.Л., Харламова Т.С., Светличный В.А., Водянкина О.В.
**Каталитическое окисление 5-гидроксиметилфурфураля на катализаторах $Au_{1-x}Ag_x$ и $Pd_{1-x}Ag_x$**..... 536

**СД-II-77**
Трегубенко В.Ю., Веретельников К.В., Белый А.С.
**Модифицированные оловом и индием $Pt/Al_2O_3$ катализаторы риформинга гептана**..... 538

**СД-II-78**
Кульчаковская Е.В., Труфанов В.О., Водянкина О.В.
**Биметаллические катализаторы на основе OMS-2 для низкотемпературного окисления CO** ..... 540

**СД-II-79**
Фёдорова А.А., Евдокименко Н.Д., Герчиков А.М., Кустов А.Л.
**Новый подход к синтезу оксидных образцов $FeO_y/Ce_xZr_{1-x}O_2$-$SiO_2$ и исследование их каталитической активности в реакции гидрирования $CO_2$**..... 542

**СД-II-80**
Фосс Л.Е., Нагорнова О.А., Мусин Л.И., Шабалин К.В., Борисов Д.Н., Якубов М.Р.
**Гетерогенные кислотно-осно́вные катализаторы на основе нефтяных асфальтенов** ..... 544

**СД-II-81**
Аглиуллин М.Р., Хайруллина З.Р., Кудашева И.А., Мещерякова Е.С.,
Серебренников Д.В., Кутепов Б.И.
**Синтез гранулированного иерархического силикоалюмофосфата SAPO-11 без связующего** ..... 546

**СД-II-82**
Харламова Т.С., Гончарова Д.А., Светличный В.А., Мамонтов Г.В.
**Биметаллические $Pt_{1-x}Ag_x$ и $Pt_{1-x}Ag_x/CeO_2$ катализаторы: Эффект взаимодействия металлов и влияние носителя** ..... 547

**СД-II-83**
Черных М.В., Михеева Н.Н., Зайковский В.И., Мамонтов Г.В.
**Катализаторы на основе $CeO_2$ для сорбционно-каталитического окисления толуола** ..... 548

**СД-II-84**
Чернышева Д.В., Клушин В.А., Зубенко А.Ф., Смирнова Н.В.
**Синтез 2,5-фурандикарбоновой кислоты окислением 5-гидроксиметилфурфурола на Pt/C катализаторах** ..... 550

**СД-II-85**
Шестеркина А.А., Стрекалова А.А., Шувалова Е.В., Ткаченко О.П.
**Гидрирование эфиров на биметаллических Cu-M/$SiO_2$ (M = Fe, Pt) катализаторах** ..... 552

**СД-II-86**
Шатина Е.А., Хасанова Г.Р., Курбангалеева А.З., Егорова С.Р., Ламберов А.А.
**Влияние модифицирования псевдобемита давсонитоподобными соединениями на физико-химические и каталитические свойства $\gamma$-$Al_2O_3$** ..... 553

**СД-II-87**
Шинкевич К.С., Кукушкин Р.Г., Заикина О.О., Яковлев В.А.
**Изучение стабильности никельсодержащих катализаторов в процессе гидропереработки смеси жирных кислот** ..... 554

**СД-II-88**
Шкуренок В.А., Смоликов М.Д., Кирьянов Д.И., Яблокова С.С., Гуляева Т.И., Белый А.С.
**Повышение активности системы Pd/$WO_3$-$ZrO_2$ в изомеризации гептана путем модифицирования оксидом галлия** ..... 556

**СД-II-89**
Юзмухаметова Р.Ф., Болдушевский Р.Э., Шипицына А.А., Шмелькова О.И., Хамзин Ю.А., Никульшин П.А.
**Макропористые сорбенты для адсорбционно-контактной очистки тяжелого нефтяного сырья** ..... 558

**СД-II-90**
Яковенко Р.Е., Савостьянов А.П.
**Переработка углеродсодержащих материалов в синтетические моторные топлива, масла и твердые углеводороды** ..... 560

**СД-II-91**
Кривцов Е.Б., Гончаров А.В., Иовик Ю.А.
**Расчет кинетических параметров реакций образования и деструкции производных тиофена в процессе крекинга высокосернистого гудрона** ..... 562

**СД-II-92**
Боброва Н.А., Коклин А.Е., Богдан В.И.
**Каталитическая конверсия гидролизного лигнина на Pt и Ru нанесенных катализаторах** ..... 564

**СД-II-93**
Смирнов А.В., Мишанин И.И., Богдан Т.В., Коклин А.Е., Богдан В.И.
**Окислительное дегидрирование этана диоксидом углерода на Fe-Cr катализаторах** ..... 565

**СД-II-94**
Мишанин И.И., Богдан Т.В., Богдан В.И.
**Стабилизация фазы M1 катализатора $MoVNbTeO_x$ в процессе окислительного дегидрирования этана при высоком давлении** ..... 567

**СД-II-95**
Агамамедова С.А., Нагиева И.Т., Гасанова Л.М., Нагиев Т.М.
**Биомиметическое монооксидирование циклогексана пероксидом водорода** ..... 568

**СД-II-96**
Денисова К.О. Ильин А.А., Ильин А.П., Сахарова Ю.Н.
**Влияние состава на кислотно-основные и каталитические свойства феррита кобальта в реакции разложения оксида азота (I)** ..... 570

**Секция III: Катализаторы и каталитические процессы для энергетики будущего** ..... 572

**СД-III-1**
Беспалко Ю.Н., Шлома А.В., Еремеев Н.Ф., Улихин А.С., Садыков В.А.
**Нанокомпозитные материалы на основе цератов и титанатов висмута для кислородпроводящих мембран** ..... 572

**СД-III-2**
Голубь Ф.С., Булушев Д.А., Пармон В.Н.
**Получение водорода из муравьиной кислоты на Pd-катализаторах, нанесённых на азотсодержащие углеродные материалы** ..... 573

**СД-III-3**
Доленговский Е.Л., Дудкина Ю.Б., Будникова Ю.Г.
**Катализируемое кобальтом лигандо-направленное окислительное C-H/N-H сочетание N-(хинолин-8-ил)бензамида** ..... 575

**СД-III-4**
Клейникова С.А., Золотухина Е.В.
**Электроокисление ацетальдегида на серебре** ..... 577

**СД-III-5**
Ковалевский Н.С., Селищев Д.С., Козлов Д.В.
**Влияние меди на фотокаталитическую активность титаноксидных катализаторов под действием видимого света** ..... 579

**СД-III-6**
Кононов А.И., Стрекалова С.О., Грязнова Т.В., Бочкова О.Д., Будникова Ю.Г.
**Электрокаталитическое C($sp^2$)-H аминирование ароматических и N-(гетеро)ароматических соединений с участием солей и комплексов Co, Cu, Ag**..... 581

**СД-III-7**
Крашенинникова О.В., Сыров Е.В., Смирнов С.М., Сулейманов Е.В., Князев А.В.
**Получение и свойства фотокатализаторов H(Nd,Pr)$NaNb_3O_{10}$**..... 583

**СД-III-8**
Меншарапов Р.М., Спасов Д.Д., Иванова Н.А., Засыпкина А.А., Серегина Е.А.
**Исследование кинетики реакции восстановления кислорода на платиновых электрокатализаторах методом вращающегося дискового электрода**..... 585

**СД-III-9**
Тарасов М.В., Хризанфорова В.В., Грязнова Т.В., Будникова Ю.Г.
**Фосфорилирование ацетиленов в электрохимических условиях**..... 587

**СД-III-10**
Федорова В.Е., Симонов М.Н., Беспалко Ю.Н., Валеев К.Р., Смаль Е.А., Садыков В.А.
**Катализаторы на основе сложного оксида церия-циркония, полученные в сверхкритической среде, для процесса углекислотной конверсии метана**..... 589

**СД-III-11**
Хабарова Д.С., Тупикова Е.Н., Платонов И.А., Аратов В.О., Копенкина А.Д.
**Получение платиновых и палладиевых металл-оксидных катализаторов для целей электрокатализа**..... 591

**Секция IV: Промышленные катализаторы и каталитические процессы**..... 592

**СД-IV-1**
Гизятуллов Р.Н., Ермолаев Р.В., Курбангалеева А.З., Егорова С.Р., Ламберов А.А.
**Изучение дезактивации микросферических алюмохромовых катализаторов кипящего слоя в процессе FBD-4**..... 592

**СД-IV-2**
Губайдуллин И.М., Дубинец О.В., Лапшин И.Г.
**Разработка и автоматизация лабораторной установки окислительной регенерации закоксованных катализаторов**..... 594

**СД-IV-3**
Ильин А.А., Иванова Т.В., Румянцев Р.Н., Ильин А.П.
**Исследование процесса низкотемпературной конверсии монооксида углерода и перспективы модернизации отечественных катализаторов** ..... 596

**СД-IV-4**
Косарева О.А., Герасимов Д.Н., Маслов И.А.
**Исследование влияния способа обработки цеолита EU-2 на показатели работы катализатора изодепарафинизации в совмещенном процессе гидроочистки/изодепарафинизации прямогонной дизельной фракции** ..... 598

**СД-IV-5**
Красников Д.В., Яковлев В.Я., Забелич Б.Ю., Хабушев Э.М., Алексеева А.А., Илатовский Д.А., Кондрашов В.А., Рамирез Х.А.Б., Насибулин А.Г.
**Генератор искрового разряда как настраиваемый источник катализатора для аэрозольного синтеза однослойных углеродных нанотрубок с заданными характеристиками** ..... 600

**СД-IV-6**
Насуллаев Х.А., Юнусов М.П., Джалалова Ш.Б., Мустафаев Б.Ж.
**Разработка технологии получения отечественного алюмооксидного адсорбента для очистки и осушки различных технологических газов и жидкостей** ..... 602

**СД-IV-7**
Пыренкова М.А., Марянина Е.В., Бобров Б.Н, Сафаров Р.А.
**Промышленное производство линейного полиэтилена низкой плотности (ЛПНП) в ПАО «Казаньоргсинтез» с применением различных катализаторов** ..... 603

**СД-IV-8**
Сальников А.В., Яшник С.А., Исмагилов З.Р.
**Разработка сульфидных катализаторов для окислительной каталитической очистки дизельной фракции** ..... 604

**СД-IV-9**
Бобров Б.Н., Сафин Д.Х., Зарипов Р.Т., Гайнуллин В.И., Хасаншин Р.А.
**Опыт промышленного освоения отечественной технологии производства бутена-1** ..... 606

**СД-IV-10**
Смирнова Д.Н., Гришин И.С., Смирнов Н.Н.
**Кремнийоксиуглеродные адсорбенты для очистки экстракционной фосфорной кислоты** ..... 607

**СД-IV-11**
Смолко В.А., Сафин Д.Х., Хайруллин М.Г., Штатнов Д.В., Зарипов Р.Т.
**Внедрение нового катализатора на производстве изопропилбензола на ПАО «Казаньоргсинтез»** ..... 609

**СД-IV-12**
Иванчина Э.Д., Чузлов В.А., Кокшаров А.Г.
**Интеллектуальная система контроля катализатора** ..... 610

**Заочные доклады** ..... 612

**Секция I: Фундаментальные основы катализа** ..... 613

**ЗД-I-1**
Агафонов Ю.А., Гайдай Н.А., Лок Л.К., Куонг Х.Т., Тхоа Д.Т.К., Нгуен Три
**Кинетика гидроизомеризации н-гексана на Pt/HZSM5 и Pt-Ni/HZSM5** ..... 613

**ЗД-I-2**
Васильева Э.А., Кутузова Т.М., Мухамедзянов Р.Р., Фам Тхэ Шон, Ахмедьянова Р.А.
**О влиянии ультразвукового воздействия на фазовый состав оксида алюминия** ..... 615

**ЗД-I-3**
Гамаюрова В.С., Давлетшина Г.А.
**Ферментативное рафинирование растительных масел** ..... 617

**ЗД-I-4**
Герасев А.П.
**Взаимосвязь коэффициентов Бренстеда стадий каталитической реакции** ..... 619

**ЗД-I-5**
Ошанина И.В., Голобородько С.И., Прохоров С.А., Темкин О.Н.
**Окисление монооксида углерода кислородом в водно-ацетонитрильных растворах бромидных комплексов палладия(II) в присутствии фталоцианинатов Co(II)** ..... 621

**ЗД-I-6**
Гатин А.К., Гришин М.В., Дохликова Н.В., Озерин СА., Сарвадий С.Ю., Харитонов В.А, Шуб Б.Р.
**Ориентационные эффекты при восстановлении оксидов меди CO** ..... 623

**ЗД-I-7**
Загидуллин А.А., Григорьева Е.С., Петров А.В., Милюков В.А.
**Новые полициклические хиральные фосфины для гомогенного асимметрического катализа** ..... 625

**ЗД-I-8**
Замалютин В.В., Кацман Е.А., Рябов А.В., Подольский В.В., Флид В.Р.
**Гидрирование ненасыщенных карбоциклических соединений на основе норборнадиена. Кинетическая модель и механизм** ..... 626

**ЗД-I-9**
Иванов С.Н., Козлов В.А., Койфман О.И
**Функция кислотности $H_o^w$ гидратного комплекса протона $[H(H_2O)_n]^+$ водных растворов минеральных кислот** ..... 628

**ЗД-I-10**
Капустин Р.В., Гринвальд И.И.
**Образование флюидоподобных слоёв галогенидов метана при обычных условиях** ..... 630

**ЗД-I-11**
Боева О.А., Кудинова Е.С., Жаворонкова К.Н., Антонов А.Ю.
**Наночастицы Au-Cu в качестве катализатора реакции гомомолекулярного изотопного обмена водорода** ..... 632

**ЗД-I-12**
Боева О.А, Кудинова Е.С., Жаворонкова К.Н., Антонов А.Ю.
**Орто-пара и пара-орто конверсия водорода на наночастицах $Au_nCu_m$** ..... 634

**ЗД-I-13**
Кунин А.В.
**Разработка научных основ технологии производства формованных носителей с использованием термостойких материалов** ..... 636

**ЗД-I-14**
Лукиянчук И.В., Васильева М.С., Черных И.В., Тарханова И.Г.
**Оксидные покрытия с вольфраматами переходных металлов как катализаторы и фотокатализаторы** ..... 638

**ЗД-I-15**
Макрушин Н.А., Королева Е.А., Гартман В.Л., Дульнев А.В.
**Квантовохимические расчеты некоторых термодинамических свойств соединений никеля и кремния** ..... 640

**ЗД-I-16**
Мамедова М.Т., Абасов С.И., Тагиев Д.Б., Зарбалиев Р.Р., Худиев А.Т., Насибова А.Р.
**Превращение этилбензола в стирол в присутствии $CO_2$** ..... 642

**ЗД-I-17**
Абасов С. И., Агаева С.Б., Тагиев Д.Б., Мамедова М.Т., Искендерова А.А., Иманова А.А., Исаева Е.С., Насирова Ф.М.
**Совместное превращение газообразных алканов и прямогонного бензина на композиционном катализаторе Co/ZSM -5/$SO_4^{2-}$/$ZrO_2$** ..... 644

**ЗД-I-18**
Матус Е.В., Сухова О.Б., Керженцев М.А., Li L., Исмагилов З.Р.
**Генезис и свойства Ni-катализаторов на основе сложных оксидов для утилизации углекислого газа** ..... 646

**ЗД-I-19**
Нестройная О.В., Рыльцова И.Г., Япрынцев М.Н., Лебедева О.Е
**Способы получения слоистых двойных гидроксидов, содержащих трехзарядные катионы никеля** ..... 648

**ЗД-I-20**
Пастухова Ж.Ю., Брук Л.Г.
**Кинетика и механизм процесса эпоксидирования алкенов пероксидом водорода на титансиликалите марки TS-1** ..... 650

**ЗД-I-21**
Петров Л.В., Психа Б.Л., Спирин М.Г., Соляников В.М.
**Идентификация фенилметилена при кислотно-катализируемом превращении эпоксида стирола в спиртово-водном растворе в присутствии пиридина и пероксида водорода** ..... 652

**ЗД-I-22**
Путин А.Ю., Новак Д.Н., Макаренкова Л.В., Брук Л.Г.
**Изучение возможности карбонилирования винилацетата в сопряжении с реакцией окисления CO в $CO_2$ в каталитической системе $PdBr_2$ – $CuBr_2$ – органический растворитель – $H_2O$** ..... 654

**ЗД-I-23**
Руснак И.Н., Пестунова У.В., Ошанина И.В.
**Изучение кинетических закономерностей Вакер-процесса и процесса окисления циклогексена в водно-органических растворах катионных комплексов палладия** ..... 656

**ЗД-I-24**
Ситмуханова Э.А., Ставицкая А.В., Пурэсмаил Ф.
**Синтез тонкой пленки диоксида кремния на поверхности квантовых точек сульфида кадмия, нанесенных на алюмосиликатные нанотрубки для увеличения их фотостабильности** ..... 658

**ЗД-I-25**
Соляников В.М., Петров Л.В., Психа Б.Л.
**Окисление молекулярным кислородом тройной системы эпоксид циклогексена – хлорид меди(II) – ионол в метаноле** ..... 660

**ЗД-I-26**
Маркова М.Е., Степачёва А.А., Матвеева В.Г., Косивцов Ю.Ю., Сидоров А.И., Сульман М.Г.
**Физико-химическое исследование катализаторов, синтезированных гидротермальным осаждением** ..... 662

**ЗД-I-27**
Морозов Л.Н., Хаертдинова М.Г., Тимошин Е.С., Воробьев А.С.
**Формирование катализаторов $ZnO.Ag_2O.Na_2O/SiO_2$ для дегидрирования метанола до формальдегида** ..... 664

**ЗД-I-28**
Черных И.В., Ваганов-Вилькинс А.А., Лукиянчук И.В.
**Новый подход для получения никельмедных оксидных катализаторов на металлических носителях** ..... 665

**ЗД-I-29**
Чужайкин И.Д., Федосов А.Е., Федосова М.Е., Орехов С.В.
**Изучение физико-химических и каталитических свойств иерархических титансодержащих цеолитных катализаторов** ..... 667

**ЗД-I-30**
Шакирова Л.И., Борецкая А.В., Храпов Д.В., Кубарев А.П., Ведерников О.С., Клейменов А.В., Резниченко И.Д., Андреева А.В., Ламберов А.А.
**Сравнение фазовых и структурных характеристик оксидов алюминия, полученных из различных предшественников** ..... 669

**СД-I-31**
Кузнецова Д.В., Дементьев К.И Паланкоев Т.А.
**Маршрут превращения карбонильных соединений при крекинге на цеолитных катализаторах совместно с углеводородами** ..... 671

**Секция II: Перспективные катализаторы и каталитические процессы** ..... 673

**ЗД-II-1**
Агагусейнова М.М.
**Особенности строения фталоцианиновых комплексов рения** ..... 673

**ЗД-II-2**
Арефьева О.Д., Васильева М.С., Писарцева А.И., Красицкая С.Г., Самусь М.А.
**Фентон-подобные железосодержащие катализаторы на основе биогенного кремнезема из плодовых оболочек риса** ..... 675

**ЗД-II-3**
Артемьева А.С., Мартынова М.Ю., Ивлев А.К., Григорьева Н.Г.
**Синтез хинолинов в присутствии промотированных металлами иерархических цеолитов** ..... 677

**ЗД-II-4**
Ахмадуллина Н.С., Скворцова Н.Н., Шишилов О.Н., Гусейн-заде Н.Г., Образцова Е.А., Борзосеков В.Д., Кончеков Е.М., Малахов Д.В., Степахин В.Д., Шварц А.Л.
**Применение сверхмощных импульсов микроволнового излучения для обработки $Pd/Al_2O_3$ катализаторов дегидрирования циклоалканов** ..... 678

**ЗД-II-5**
Беликов М.Л., Сафарян С.А.
**Эффективные фотокатализаторы на основе диоксида титана, модифицированного вольфрамом**..... 680

**ЗД-II-6**
Бобкова Т.В., Потапенко О.В., Сорокина Т.П., Доронин В.П., Дмитриев К.И., Гилязутдинов Д.Б.
**Добавки на основе смешанных Me (Zn, Co, Cu, Ce), Mg, Al - оксидов для снижения содержания оксидов серы в газах регенерации катализатора крекинга** ..... 682

**ЗД-II-7**
Будаев Ж.Б., Коробицына Л.Л., Степанов А.А., Восмериков А.В., Курзина И.А.
**Неокислительная конверсия метана в ароматические углеводороды на Zr-Mo/HZSM-5 катализаторах** ..... 684

**ЗД-II-8**
Бумагин Н.А.
**Палладированный никель Ренея для катализа реакции Хека в водных средах** ..... 686

**ЗД-II-9**
Бумагин Н.А., Поткин В.И., Алексеев Р.С., Петкевич С.К., Дикусар Е.А.
**Полиазотистые гетероциклические лиганды для катализа в водных средах** ..... 688

**ЗД-II-10**
Васильева М.С., Лукиянчук И.В., Яровая Т.П., Иванов Н.П.
**Плазменно-электролитический синтез и исследование V, W–содержащих оксидно-фосфатных покрытий на титане для фото-Фентон деградации метилового оранжевого**..... 690

**ЗД-II-11**
Виноградов Н.А., Савинов А.А., Пимерзин Ал.А., Веревкин С.П.
**Влияние цеолитной добавки с различным соотношением Si/Al на активность CoMo-катализаторов в реакциях стерически-затруденных молекул** ..... 692

**ЗД-II-12**
Голоднова Д.А., Кузичкин Н.В.
**Исследование метатезиса непредельных углеводородов $C_2$-$C_4$ на высокомодульных цеолитных катализаторах** ..... 694

**ЗД-II-13**
Горюнова В.Д., Ниндакова Л.О.
**Энантиоселективное гидрирование кетокислот с переносом водорода на Rh катализаторах** ..... 696

**ЗД-II-14**
Гусейнова Э.А.
**Зависимость фракционного состава продуктов оксикрекинга вакуумного газойля от температуры** ..... 698

**ЗД-II-15**
Гусейнова Э.А.
**Влияние условий процесса оксикрекинга вакуумного газойля на физико-химические свойства получаемых фракций** ..... 700

**ЗД-II-16**
Дементьева О.С., Борисов А.В., Куликова М.В.
**Влияние добавки цеолита на групповой и фракционный состав продуктов синтеза Фишера-Тропша, полученных на наноразмерных дисперсных катализаторах** ..... 702

**ЗД-II-17**
Демихова Н.Р., Рубцова М.И., Глотов А.П.
**Синтез и исследование Pt-содержащих катализаторов на основе упорядоченного алюмосиликата типа Al-MCM-41 и природных нанотрубок галлуазита в изомеризации ароматической фракции С-8** ..... 704

**ЗД-II-18**
Докучаев И.С., Максимов Н.М., Солманов П.С., Зурнина А.А., Еремина Ю.В., Жилкина Е.О., Пимерзин А.А.
**Роль катализатора и донора водорода в процессе термического крекинга углеводородов тяжелого нефтяного сырья** ..... 706

**ЗД-II-19**
Дробаха Г.С., Дробаха Е.А., Коновалов А.А., Пронин Г.Г.
**Закристаллизованность бемита и вязкость его многокомпонентных водных суспензий для каталитических покрытий на блочных носителях** ..... 707

**ЗД-II-20**
Егорова М.А., Раджабов А.М., Шабельская Н.П.
**Синтез и свойства ферритов переходных элементов** ..... 709

**ЗД-II-21**
Есева Е.А., Акопян А.В.
**Иммобилизированные полиоксометаллаты типа Андерсона на носителях типа MCM-41 и SBA-15 как эффективные гетерогенные катализаторы для аэробного окислительного обессеривания модельного топлива** ..... 711

**ЗД-II-22**
Загидуллин Ш.Г., Коледина К.Ф., Губайдуллин И.М., Ахметов А.В.
**Исследование процесса гидрирования ароматических углеводородов** ..... 713

**ЗД-II-23**
Зульфугарова С.М., Азимова Г.Р., Алескерова З.Ф., Шакунова Н.В., Гулиева А.Х.
**Влияние природы органического реагента в синтезе медно-железной оксидной композиции золь-гель методом с горением на ее каталитическую активность в окислении монооксида углерода** ..... 715

**ЗД-II-24**
Иванова Н.М., Висурханова Я.А., Соболева Е.А., Бейсенбекова М.Е.
**Ультрадисперсные порошки никеля и меди – катализаторы электросинтеза органических соединений** ..... 717

**ЗД-II-25**
Иванов Д.П., Пирютко Л.В., Дубков К.А., Харитонов А.С.
**Эффект композитной загрузки катализаторов гидрирования и дегидратации в процессе деоксигенации диизопропилкетона** ..... 719

**ЗД-II-26**
Калмыкова Д.С., Дементьев К.И., Кузнецов П.С.
**Каталитическая активность катализаторов на основе цеолитов в жидкофазном крекинге** ..... 721

**ЗД-II-27**
Каримов О.Х., Миронова Ю.С.
**Каталитические свойства лигносульфонатов в реакции дегидратации одноатомных спиртов** ..... 723

**ЗД-II-28**
Карпов Г.О., Бермешев М.В
**Новый класс каталитических систем на основе комплексов Pd(0) и доступных органических реагентов для аддитивной полимеризации норборнена** ..... 725

**ЗД-II-29**
Красильникова Л.А., Гуляева Л.А., Минаев А.К., Битиев Г.В., Кулинич А.Л.
**Получение реактивного топлива совместной переработкой нефтяного и растительного сырья** ..... 727

**ЗД-II-30**
Липин П.В., Доронин В.П., Потапенко О.В., Сорокина Т.П.
**Влияние состава катализатора крекинга на выход легких олефинов при совместном превращении сырья нефтяного и растительного происхождения** ..... 729

**ЗД-II-31**
Локтев А.С., Гавриков А.В., Мухин И.Е., Иванова Е.А., Исаева Е.А., Дедов А.Г., Моисеев И.И.
**Утилизация парниковых газов с использованием новых катализаторов, полученных из ионных *d-f* гетерометаллических комплексных соединений** ..... 731

**ЗД-II-32**
Кузнецов П.С., Малявин В.В., Калмыкова Д.С., Дементьев К.И.
**Синтез наноразмерного цеолитного катализатора с использованием метода механического размола** ..... 733

**ЗД-II-33**
Чопабаева Н.Н., Мукашева А.Г.
**Поверхностно-модифицированные природные полимеры в качестве гетерогенных катализаторов оксигенирования п-ксилола** ..... 735

**ЗД-II-34**
Михайлец Н.Р., Синицин С.А., Шуляка С.Е.
**Каталитическая термополиконденсация, как перспективный процесс получения нефтяного пека** ..... 737

**ЗД-II-35**
Михайлов С.П., Долуда В.Ю., Молчанов В.П., Сульман М.Г.
**Ni катализатор на основе сверхсшитого полистирола для высокоэффективного синтеза N-Метил-D-Глюкозамина** ..... 738

**ЗД-II-36**
Молодцова Т.А., Смирнова Н.В.
**Нанокомпозит γ-$Fe_2O_3$/$Fe_3O_4$, полученный в условиях нестационарного электролиза, для электрохимического детектирования пероксида водорода** ..... 740

**ЗД-II-37**
Абусуек Д.А., Абу Суек А.Р., Никошвили Л.Ж., Матвеева В.Г.
**Применение Ru-содержащих цеолитных катализаторов в реакции гидрирования левулиновой кислоты** ..... 742

**ЗД-II-38**
Шайбакова М.Г., Рихтер Н.А., Хафизова, Л.О., Джемилев У.М.
**Новые методы синтеза азотсодержащих гетероциклов – пирролов и пиридинов путем гетероциклизации терминальных ацетиленов с нитрилами под действием катализатора $Cp_2TiCl_2$** ..... 744

**ЗД-II-39**
Рябухин Д.С., Дзюбенко В.В., Васильев А.В.
**Новые методы «зеленой химии»: H-USY цеолиты как гетерогенные катализаторы в реакциях трифторметилзамещенных алкинов с бензолом** ..... 746

**ЗД-II-40**
Сафарян С.А., Беликов М.Л.
**Исследование фотокаталитических свойств Mn-модифицированного диоксида титана** ..... 748

**ЗД-II-41**
Сиднев В.Б., Кужин А.В., Сакулин В.В., Бычков Т.Ю., Рубец А.И., Беспалов В.П., Рогозина Н.П., Шуткин А.С.
**Исследование процесса синтеза бутадиена из этанола на опытно-промышленной установке** ..... 750

**ЗД-II-42**
Сиднев В.Б., Кужин А.В., Рубец А.И., Беспалов В.П., Рогозина Н.П., Шуткин А.С., Качалов Д.В.
**Синтез ацетона из этанола** ..... 753

**ЗД-II-43**
Грейш А.А., Цыбулевский А.М., Соколовский П.В., Кустов Л.М.
**Катализатор для эффективного удаления оксидов серы из дымовых газов тепловых электростанций** ..... 754

**ЗД-II-44**
Степачёва А.А., Якубенок К.В., Монжаренко М.А., Гавриленко А.В., Матвеева В.Г., Сульман М.Г.
**Крекинг полиароматических углеводородов в присутствии бифункциональных катализаторов** ..... 756

**ЗД-II-45**
Белых Л.Б., Скрипов Н.И., Стеренчук Т.П., Миленькая Е.А., Корнаухова Т.А., Шмидт Ф.К.
**Эффективные палладиевые катализаторы хемоселективного гидрирования алкиндиолов** ..... 758

**ЗД-II-46**
Ниндакова Л.О., Страхов В.О.
**Каталитические системы $Pd(DBA)_2$-Cin-$H_2$, стабилизированные полимерами, в асимметрическом гидрировании ацетофенона** ..... 759

**ЗД-II-47**
Тагиева Ш.Ф., Алиева Н.М., Исмаилов Э.Г.
**Кислотно-основные свойства катализаторов на основе алюмосиликата по данным спектроскопии ЭПР адсорбированных нитроксильных радикалов и термодесорбции адсорбированного метанола** ..... 761

**ЗД-II-48**
Тедеева М.А., Кустов А.Л., Прибытков П.В.
**Дегидрирование пропана с участием $CO_2$ на катализаторе $CrO_x/SiO_2$: влияние пористой структуры носителя** ..... 763

**ЗД-II-49**
Тимофеева М.Н., Лукоянов И.А., Панченко В.Н., Герасимов Е.Ю., Чен С.Х.
**Структурно-размерные эффекты в реакции синтеза пропиленкарбоната из пропиленоксида и $CO_2$ в присутствии цеолитоподобных Zn-имидазолятных каркасов** ..... 765

**ЗД-II-50**
Травкина О.С., Куватова Р.З., Кутепов Б.И.
**Гранулированные цеолиты Y, морденит и ZSM-5 высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой – перспективные катализаторы важных нефтехимических процессов** ..... 767

**ЗД-II-51**
Федущак Т.А., Уймин М.А., Акимов А.С., Журавков С.П.,
Восмериков А.В., Коган В.М.
**Исследование влияния криогенных условий измельчения молибденита на активность массивных сульфидных катализаторов гидрогенолиза** ..... 769

**ЗД-II-52**
Федяева О.Н., Востриков А.А.
**Сопряженные процессы окисления гетероатомных ароматических соединений и коррозии конструкционных материалов в сверхкритическом водокислородном флюиде** ..... 771

**ЗД-II-53**
Чепайкин Е.Г., Г.Н. Менчикова, С.И. Помогайло
**Влияние природы катализатора, сокатализатора и совосстановителя на окисление пропана кислородом** ..... 773

**ЗД-II-54**
Шангареев Д.Р., Антонова Т.Н.
**Соединения молибдена как селективные катализаторы процесса аэробного окисления циклооктена в 1,2- эпоксициклооктан** ..... 774

**ЗД-II-55**
Шишилов О.Н., Шамсиев Р.С., Ахмадуллина Н.С., Шварц А.Л., Флид В.Р.
**Нитрозилкарбоксилаты палладия $Pd_3(NO)_2(RCO_2)_4(ArH)_2$ как катализаторы окислительного C–H/C–H сочетания аренов** ..... 776

**ЗД-II-56**
ГусейноваЭ.А.[1], Юсубова С.Э.[2], Салаев М.Р.[2]
**Каталитическая активность фосформолибденовой кислоты в процессе превращения изопропилового спирта** ..... 778

**ЗД-II-57**
Опаркин А.В., Ягудин Д.И, Шинкарев А.А. (мл.), Каралин Э.А., Харлампиди Х.Э.
**Катализатор жидкофазного гидрирования карбонилсодержащих соединений** ..... 779

**ЗД-II-58**
Маркова Е.Б., Чередниченко А.Г., Шешко Т.Ф., Ковтун С.О., Супина А.Д.
**Особенности образования легких олефинов на каталитических системах состава $CeVO_3$ и $CeVO_4$** ..... 781

**ЗД-II-59**
Шешко Т.Ф., Крючкова Т.А., Маркова Е.Б., Зверева И.А., Яфарова Л.В.,
Серов Ю.М., Чередниченко А.Г.[1]
**Свойства сложных оксидов $AB'_xFe_{1-x}O_3$ (A=Ln, B'=Co, Mn, Ni) в процессах конверсии природных газов в легкие олефины** ..... 783

**ЗД-II-60**
Иванов Д.П., Пирютко Л.В., Дубков К.А., Харитонов А.С.
**Окисление изобутановой фракции как возможный способ получения высокооктановых компонентов** ..... 785

**Секция III: Катализаторы и каталитические процессы для энергетики будущего** ..... 787

**ЗД-III-1**
Арапова М.В., Наурзкулова С.М., Садыков В.А., Массалимова Б.К.
**Синтез Ni-Ru-содержащих композитных катализаторов для паровой конверсии этанола** ..... 787

**ЗД-III-2**
Бордаев Э.Б., Федорова Т.М., Кодряну В.А., Спиридонов И.А., Лукьянец Е.А., Калия О.Л.
**Фотокаталитическое пара- гидроксилирование в гомологическом ряду ароматических аминов кислородом в присутствии фталоцианинов** ..... 789

**ЗД-III-3**
Гущин А.А., Гусев Г.И., Овчинников Н.Л., Шильке М.А.
**Кинетические закономерности деструкции родамина-В в плазменно-каталитическом реакторе** ..... 791

**ЗД-III-4**
Докучиц Е.В., Минюкова Т.П.
**Конверсия синтез-газа на $LaCo_xCu_{1-x}O_3$/KIT-6, промотированном Ag** ..... 793

**ЗД-III-5**
Кашпарова В.П., Шубина Е.Н., Смирнова Н.В., Жукова И.Ю.
**Однореакторная трансформация спиртов в условиях электрокатализа** ..... 795

**ЗД-III-6**
Козлова М.В., Соловьев М.А., Бутрим С.И., Пушкарева И.В., Пушкарев А.С., Григорьев С.А.
**Исследование влияния химической обработки на реакцию восстановления кислорода в модифицированном углеродном носителе** ..... 797

**ЗД-III-7**
Кондратьева В.Ю., Мартыненко Е.А., Веревкин С.П.
**Гидрирование эвтектической смеси бифенила и дифенилметана на платиновых катализаторах как перспективный процесс для хранения водорода** ..... 798

**ЗД-III-8**
Макарян И.А., Седов И.В.
**Катализаторы гидрирования/дегидрирования для систем хранения водорода на основе жидких органических носителей** ..... 800

**ЗД-III-9**
Мартыненко Е.А., Востриков С.В., Буланова А.В., Шафигулин Р.В., Hong Zhu
**Упорядоченный мезопористый углерод как носитель для катализаторов реакции восстановления кислорода в топливных элементах** ..... 802

**ЗД-III-10**
Морозов А.Н.
**Пленочный фотокатализатор $Cu_2O/TiO_2$ с пространственно упорядоченной наноструктурой** ..... 803

**ЗД-III-11**
Пушкарев А.С., Пушкарева И.В., Соловьев М.А., Бутрим С.И., Козлова М.В., Симкин Д.А., Григорьев С.А.
**Исследование микропористых/защитных слоев для мембранно-электродных блоков электролизера воды с твердым полимерным электролитом** ..... 805

**ЗД-III-12**
Фаддеев Н.А., Куриганова А.Б., Чернышева Д.В., Молодцова Т.А., Беличенко М.А., Смирнова Н.В.
**Катализаторы для этанольных топливных элементов, полученные в условиях нестационарного электролиза** ..... 806

**ЗД-III-13**
Шиманская Е.И., Сульман А.М., Матвеева В.Г., Сульман М.Г.
**Влияние предварительной обработки биомассы биотехнологическим способом на увеличение выхода фенольных соединений** ..... 808

**ЗД-III-14**
Лебедева М.В., Елецкий П.М
**Композитные материалы полианилин/углерод как эффективные электроды суперконденсаторов** ..... 810

**Секция IV: Промышленные катализаторы и каталитические процессы** ..... 812

**ЗД-IV-1**
Мазанов С.В., Аетов А.У., Гумеров Ф.М.
**Утилизация фенолсодержащих сточных вод с применением сверхкритических флюидных сред и катализаторов на основе соединений железа** ..... 812

**ЗД-IV-2**
Арефьев И.А., Агзамова М.Р., Enikeeva L.V.
**Математическое моделирование сернокислотного алкилирования изобутана олефинами** ..... 814

**ЗД-IV-3**
Гейгер В.Ю., Пранч Д.Э., Петрова Е.Г.
**Изучение влияния стадии промывки в процессе масляного формования сферического γ-оксида алюминия на его физико-химические свойства** ..... 816

**ЗД-IV-4**
Голосман Е.З., Чудаков С.А., Ефремов В.Н., Дульнев А.В.
**Проблемы дезактивации катализаторов получения контролируемых атмосфер и коррозии диссоциаторов аммиака** ..... 818

**ЗД-IV-5**
Ибадова Р.Дж., Гусейнова Э.А.
**Гидрирование легкой смолы пиролиза в присутствии Ni/Cr- катализатора** ..... 820

**ЗД-IV-6**
Керимова У.А., Алиева А.З., Аббасов В.М.
**Аэробное окисление ундекана в присутствии Ni нафтената, обработанного ультразвуком** ..... 821

**ЗД-IV-7**
Кошель С.Г., Лебедева Н.В., Кошель Г.Н.
**Промышленные катализаторы в синтезе кислородсодержащих производных бензола**.....823

**ЗД-IV-8**
Микаил-заде З.М., Гусейнова Э.А., Мурсалова Л.А., Сафарова С.Р.
**Элементный состав отработанного катализатора крекинга ОМНИКАТ 210-П** .....825

**ЗД-IV-9**
Синицин С.А., Гаврилов Ю.В., Половинкин М.А., Костюченко В.В., Водолеев В.В.
**Разработка промышленной технологии железомолибденового катализатора для получения формальдегида из метанола**.....827

**ЗД-IV-10**
Хабушев Э.М., Красников Д.В., Новиков И.В., Яковлев В.Я.,
Заремба О.Т., Гольдт А.Е., Насибулин А.Г.
**Оптимизация каталитического роста однослойных углеродных нанотрубок с помощью методов машинного обучения** .....829

**ЗД-IV-11**
Шаркина В.И., Серегина Л.К.
**Особенности аммиачно-карбонатной технологии промышленных катализаторов** .....831

**ЗД-IV-12**
Дубовцев Д.А., Еникеева Л.В., Губайдуллин И.М.
**Численное решение систем уравнений для математического описания реактора синтеза МТБЭ**.....833

Список участников конгресса .....835
Содержание. .....861
Реклама. .....907

# РЕКЛАМНЫЕ СТРАНИЦЫ

РОССИЙСКИЕ
КАТАЛИЗАТОРЫ
НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ
Наше производство катализаторов полностью обеспечит потребности отечественного рынка и позволит осуществлять поставки за рубеж. Уже сегодня продукция превосходит мировые аналоги, а применение уникальной технологии производства катализаторов каталитического крекинга помогает увеличить выход светлых нефтепродуктов и снизить воздействие на окружающую среду.
ГАЗПРОМ НЕФТЬ
СТРЕМИМСЯ К БОЛЬШЕМУ!
GAZPROM-NEFT.RU
Реклама

# Реолгрейд сервис

## Лучшие решения для вашей лаборатории

*Поставка и обслуживание аналитического оборудования ведущих зарубежных производителей*

**Agilent** Авторизованный дистрибьютор

- **Элементный анализ**
- **Молекулярная спектрометрия**
- **Газовая хроматография**
- **Жидкостная хроматография**
- **Масс-спектрометрия**

**BECKMAN COULTER** *Life Sciences*

- **Центрифугирование**
- **Проточная цитометрия**
- **Лабораторная автоматизация**
- **Сортировка клеток**
- **Счетчики и анализаторы частиц**

**RENISHAW** apply innovation™

- **Конфокальная рамановская спектроскопия**

**FRONTIER LAB**

- **Оборудование для пиролитической хроматографии**

Наукоград Кольцово reolgrade.ru

Тел. (383) 347-44-54, 347-67-75, reolgrade@reolgrade.ru

# ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ НАУЧНЫХ И БИОТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ЛАБОРАТОРИЙ

BECKMAN COULTER Life Sciences

### Biomek i-series

Автоматизация лабораторных методик. Геномные, клеточные и протеомные исследования и пробоподготовка.

### LS 13 320 XR

Распределение по размеру частиц в суспензиях, эмульсиях и сухихи порошках методом лазерной дифракции.

### Multisizer 4E

Метод Культера для определения размера и количества частиц и клеток. Исследование скорости клеточного ответа, контроль качества фильтрации.

### Vi-CELL XR Blue

Определение жизнеспособности клеток по включению трипанового синего. Подсчет количества и концентрации, скорости роста и удвоения биомассы.

### Vi-CELL MetaFLEX

Измерение параметров клеточного окружения: PH, содержания кислорода и углекислого газа, ионов электролитов, глюкозы и лактата. Результаты за 35 секунд при объеме пробы 65 мкл.

### Avanti JXN-30

Высокоскоростная центрифуга с большим набором роторов для концентрирования клеток и осветления культуральной среды.

### ANATEL PAT 700

Онлайн контроль воды для производства на содержание TOC.

### CytoFLEX

Проточный цитометр для разработки препаратов: от оценки трансфекции, жизнеспособности и цитотоксичности до оценки иммуномодулирующих свойств.

### DelsaMax Pro

Определение размера, молекулярного веса и дзета-потенциала белков и макромолекул.

### Optima AUC

Система характеризации белков в нативном состоянии в растворе, исследование взаимодействия белков с другими молекулами (0.1 кДа до 100 МДа).

### HIAC 9703+

Контроль готовых препаратов на довидимые включения. Обработка как больших (>1 л), так и малых (до 200 мкл) объемов проб.

### QbD 1200

Лабораторный анализ TOC в очищенной воде и воде для инъекций. Валидация очистки воды с диапазоном от 0.4 ppb до 100 ppm.

### MET ONE HHPC+

Очень легкий и удобный счетчик для рутинного мониторинга и классификации чистых помещений класса ISO 5 и выше.

### MET ONE 3400

Мониторинг чистых помещений, тестирование HEPA-фильтров. Интеграция в систему непрерывного мониторинга на производство.

# СПЕКТРАЛЬНОЕ И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

## ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ

### АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ СПЕКТРОМЕТР

Атомно-абсорбционные спектрометры (ААС) компании Agilent Technologies отличаются производительностью, удобством в эксплуатации и высочайшей надежностью. Они широко применяются как для сложных аналитических задач, так и для поточного анализа. Модели линейки ААС Agilent 240FS/280FS с патентованной системой быстрого последовательного анализа (Fast Sequential) - самые быстродействующие и высокопроизводительные ААС с пламенным атомизатором в мире. ААС Agilent 240 и 280 с электротермическим атомизатором и корректором фона с использованием эффекта Зеемана отличаются высокой производительностью, точностью, прекрасными параметрами печи и точной коррекцией. Agilent Duo - уникальный, единственный в мире приборный комплекс, позволяющий проводить истинно параллельный анализ методами пламенной и электротермической атомизации.

### АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРОМЕТР С СВЧ-ПЛАЗМОЙ

Атомно-эмиссионный спектрометр с СВЧ-плазмой Agilent 4210 СВЧП-АЭС - истинная революция в технике спектрометрии: при использовании в комплекте с генератором азота рабочая среда прибора - воздух. Agilent 4210 СВЧП-АЭС - компактный, безопасный, высокочувствительный автоматизированный прибор. МП-АЭС Agilent 4210 безопасен и экономичен, имеет исключительно высокую чувствительность и низкие пределы обнаружения, превосходит по быстродействию пламенные атомно-абсорбционные спектрометры (ААС), не требует для работы дорогостоящие горючие газы - для работы Agilent 4210 требуется только воздух.

### ОПТИКО-ЭМИССИОННЫЕ СПЕКТРОМЕТРЫ

Оптико-эмиссионные спектрометры с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-ОЭС) Agilent 5800 ICP-OES и 5900 ICP-OES доступны в двух конфигурациях:
– Вертикальный двойной обзор (VDV) — высокая производительность, легкая модернизация до конфигурации синхронного вертикального двойного обзора (SVDV) на случай необходимости увеличения производительности лаборатории.
– Конфигурация с радиальным обзором плазмы (RV) превосходно подходит для лабораторий, которым необходим высокоэффективный и высокопроизводительный ИСП-ОЭС с радиальным обзором.
ИСП-ОЭС Agilent имеют инновационную запатентованную оптику с технологией «свободной формы», обеспечивающую низкие пределы обнаружения и высокое разрешение.

## ХРОМАТОГРАФИЯ и ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ

### ХРОМАТОГРАФЫ ЖИДКОСТНЫЕ

Серия хроматографов Agilent 1200 Infinity II имеет модульную конструкцию, позволяющую формировать конфигурации, наиболее подходящие по требованиям прикладных задач любой сложности. Жидкостные хроматографы Agilent – это превосходные завершенные системы, рассчитанные на самую высокую производительность с одновременным улучшением качества хроматографических результатов. В списке оборудования представлены линейка высокоэффективных газовых хроматографов от микро- до потоковых промышленных хроматографов.

### ХРОМАТОГРАФЫ ГАЗОВЫЕ

Ключом к результативности газового хроматографа Agilent 8890 является использование улучшенных модуля электронного регулятора давления (EPC) на основе микроканалов, а также высокоэффективного контроля температуры термостата, что дает исключительно точную воспроизводимость времени удерживания – основы всего хроматографического анализа. Газовый хроматограф Agilent 8890 также имеет возможности для расширения конфигурации. Можно установить до двух впускных каналов и до четырёх детекторов, способных работать одновременно. Имеются шесть ключей для колонок (быстрая идентификация колонки, температурных пределов и монитор использования) и три USB-порта.
Газовый хроматограф Agilent 8890 GC обладает улучшенным аппаратным и программным обеспечениями, что облегчает установку и работу методик с обращением потока.

Agilent | Авторизованный дистрибьютор

Реолгрейд сервис

**ВЭЖХ-МС и ГХ-МС**

В основе высокоэффективного источника одноквадрупольного газового хромато-масс-спектрометра Agilent 5977B Series GC/MSD System лежит многолетний опыт разработки самых надежных одноквадрупольных систем ГХ-МС. Инновационный высокоэффективный источник ионов (HES) обеспечивает 10-кратное увеличение чувствительности.
Одноквадрупольная ВЭЖХ-МС система Agilent InfinityLab LC/MSD iQ - интегрированная, эргономичная и портативная система для быстрого подтверждения соединений и обеспечения большей специфичности и селективности, чем УФ-детектор.
Революционный жидкостный тандемный трехквадрупольный ВЭЖХ-МС Ultivo LC/TQ занимает площадь на 70% меньше таковой для аналогичных трехквадрупольных систем той же производительности.

**ВЭЖХ-МС/МС QQQ и ГХ-МС/МС/QQQ**

За счет использования новой конструкции времяпролетного анализатора (True Hi-Def TOF), жидкостный времяпролетный хромато-масс-спектрометр повышенной точности (Accurate-Mass) серии 6200 обеспечивает беспрецедентные быстродействие и эффективность при малогабаритном настольном исполнении. Его целесообразно использовать для подтверждения наличия синтетических соединений, получения профилей биологических маркеров, идентификации примесей, поточном анализе на содержание пестицидов, определении параметров необработанных протеинов.
Трехквадрупольный газовый хромато-масс-спектрометр Agilent 7010B обеспечивает количественное определение аналитов на прежде недостижимом уровне. Новый высокоэффективный источник ионизации электронным ударом (EI) позволяет снизить пределы обнаружения до уровня аттограммов и определять следовые и ультраследовые количества аналитов с большей достоверностью, чем когда-либо прежде.

**ВЭЖХ-МС/МС Q-TOF и ГХ-МС/МС Q-TOF**

В жидкостном квадрупольном времяпролетном хромато-масс-спектрометре серии 6500 сочетаются времяпролетный и квадрупольный анализаторы высокой точности (Accurate-Mass Q-TOF), причем последний имеет оригинальную высокоразрешающую конструкцию (True Hi-Def TOF). Благодаря этому детекторы данной серии обеспечивают непревзойденную точность определения отношения массы к заряду иона и позволяют избежать всяких сомнений при определении структуры и идентификации целевых соединений.
Квадрупольный газовый времяпролетный хромато-масс-спектрометр Agilent 7250 GC/Q-TOF с универсальным ПО MassHunter это новейший и самый совершенный газовый хроматограф с квадрупольно-времяпролетным масс-детектором высокого разрешения в линейке масс-спектрометров Agilent. Он позволяет анализировать практически любые молекулы и элементы: от сложных метаболомных исследований до поиска пестицидов в сложных матрицах, от исследования состава растительных экстрактов до контроля примесей в химическом сырье.

## МОЛЕКУЛЯРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

**УФ-ВИД СПЕКТРОФОТОМЕТРЫ и ИК-ФУРЬЕ СПЕКТРОМЕТРЫ**

Линейка УФ-Вид спектрофотометров включает в себя приборы различных классов. Cary 60 - уникальный по своим техническим характеристикам прибор для самого широкого круга спектрофотометрических задач от рутинного анализа до уникальных специфических анализов. УФ-Вид Cary 3500 разработан как модульная система, не имеет подвижных частей и допускает измерение проб при четырех различных температурах одновременно. Спектрофотометр Cary 5000 с инновационной технологией PbSmart, позволяющей расширить спектральный диапазон в ближнюю ИК область до 3300 нм.
Cary 630 FTIR имеет ультракомпактный размер, превосходная производительность, многосторонность и легкость в использовании - идеальный выбор для пользователей, которые нуждаются в надежном спектрометре повседневного использования.

**СПЕКТРОФЛУОРИМЕТРЫ**

Cary Eclipse - спектрофлюориметр с двумя сверхбыстрыми сканирующими монохроматорами, построенный на основе пульсирующей ксеноновой лампы и оптики Шварцшильда. Cary Eclipse обеспечивает работу в режимах измерения флюоресценции, фосфоресценции, хеми- и биолюминесценции. Сочетание мощности светового импульса лампы с оптикой Шварцшильда обеспечивает максимальную чувствительность прибора, повышает светоотдачу более чем в 100 раз и создает световую иммунность к комнатному освещению при открытом кюветном отделении.

Комплекс решений технологического и аналитического обеспечения в катализе.

В.С. Сальников
ООО «Центр «ХромоСиб™», г. Омск, ул. Магистральная 39
www.chromosib.ru, (3812)-78-76-74, 78-76-43

Аналитический контроль в катализе важная составляющая научных и прикладных исследований. Для катализаторов применяются физико-химические методы исследования, а вот для каталитического процесса основной метод исследования – технологическая установка и хроматограф, и при этом газовая хроматография занимает ведущее место. В нефте-газо-химической отрасли – современные лабораторная каталитическая/технологическая установка и газохроматографический комплекс будут составлять основу успеха при разработке новых катализаторов/сорбентов и каталитических процессов. Группа компаний Центр «ХромоСиб» предлагает комплект таких установок и комплексов хроматографических газовых под разнообразные процессы.

Технологические установки выпускаются низкого и высокого давления, проточные и проточно-циркуляционные (низкое давление). Материал реактора – кварц/металл; объем катализатора/сорбента – 1-50 $см^3$; подача газ/жидкость – любое количество каналов; сепарация газ/жидкость; «on-line» подача на аналитический комплекс сепарированного газа либо паро-газовой смеси при повышенной температуре; полное автоматизированное и программируемое управление процессом с ПК, в т.ч. управление хроматографическим анализом. Компания имеет большой опыт поставки каталитических комплексов в России и Казахстане, в т.ч. с аналитическим модулем. Парк установок и технических решений постоянно обновляется.

С 2021 года наша компания стала Сибирским филиалом по производству комплекса хромато-графического газового «Хромос ГХ-1000» в модификации «ХромоСиб™» (первый случай для отечественной хроматографии в России!). Именно предыдущий многолетний опыт работы в решении разнообразных прикладных и исследовательских задач с постоянным совершенствованием инструментально-методических решений в газохроматографическом анализе, а также модульный принцип сборки аналитической схемы из приобретаемых у завода блоков и узлов для газового хроматографа «Хромос ГХ-1000» позволил нам оптимизировать процесс газохроматографического анализа и приступить к выпуску таких модифицированных хроматографов. Для аналитического контроля каталитических и технологических процессов, промежуточных и товарных продуктов в нефте-газовой сфере с использованием газовой хроматографии мы можем предложить *четыре* специализированные модели газового хроматографа. Даже, с первого взгляда, для традиционно простых анализов предлагаемые нами аналитические решения отличаются от конкурентных предложений, в первую очередь за счет оптимизации и минимизации систем «газообеспечения/ввода/детектирования» и ряда элементов «ноу-хау», что существенно влияет как на качество анализа, так и на стоимость прибора в условиях постоянного роста цен.

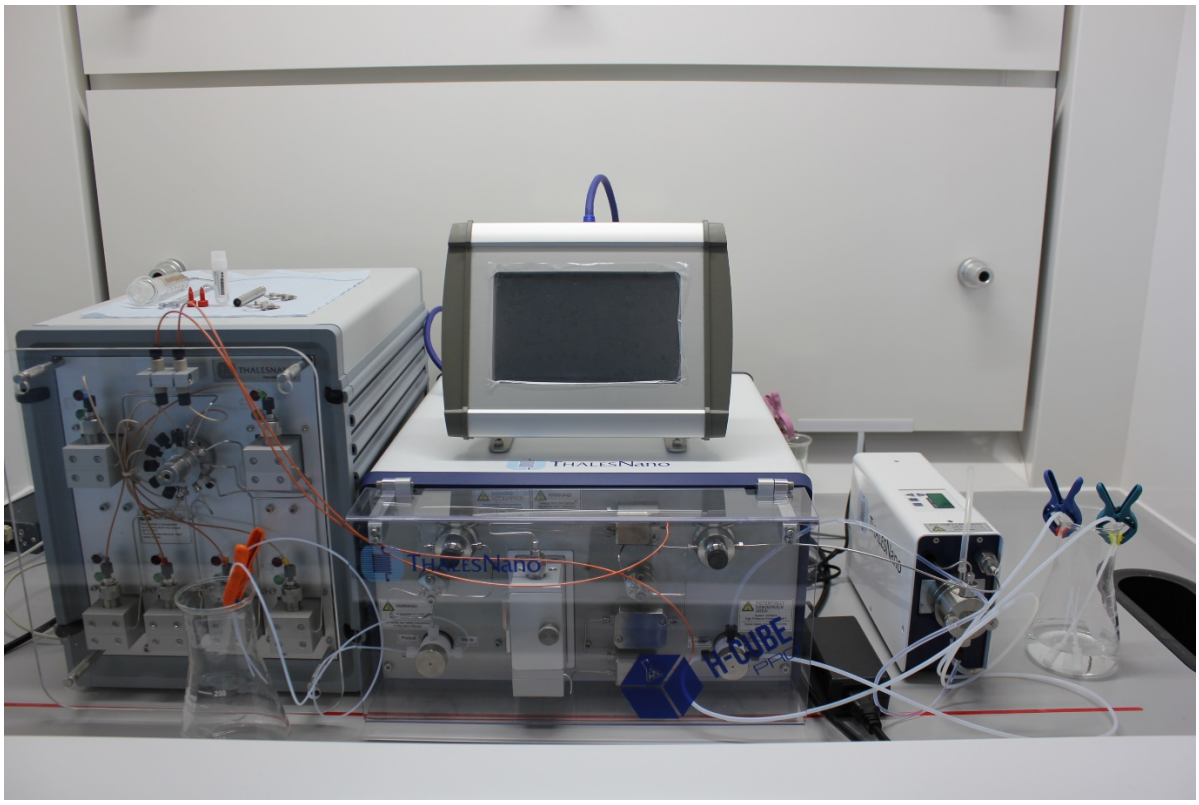
Первая модель – штатный 1-2 канальный прибор для простых рутинных анализов по жидкости или газу (учебные заведения; НИИ; лаборатории, ОТК и ЦЗЛ заводов).

Вторая модель – полный анализ топливных и подобных газов. Анализируемые компоненты – $H_2$, He, $O_2$, $N_2$, CO, $CO_2$, углеводороды $C_{1-5/1-12}$ (группа $УВ_{гр.1/2}$), опционное – $H_2S$. Единая аналитическая схема анализа при любом *сочетании/соотношении* компонентов! Разработаны специальные инструментально-методические схемы использования насадочных предколонок с обратной продувкой и скоростным режимом их регенерации: - для защиты основных колонок с цеолитным сорбентом (межрегенерационный период до года и более!); - устранения блокировки долго десорбируемыми компонентами на других аналитических каналах. Использование капиллярной колонки собственного производства с окисью кремния (*ХромоСиб-PLOT/Si*) позволяет проводить детальный анализ легких $УВ_{гр.1}$ практически с полным изомерным составом (аналог GasPro; оптимальная замена капиллярных колонок с окисью алюминия в виду их нестабильной работы). Изотермический режим анализа для газовых смесей содержащих $УВ_{гр.1}$. Имеется опыт работы с газовыми смесями, содержащими органические соединения и других классов.

Третья модель – анализ жидких нефтепродуктов (НП). Данная модель может включать от одного до трех независимых аналитических каналов (системы «ввод/колонка/детектор») для проведения фракционного/группового/индивидуального газохроматографического анализа. Фракционный состав НП по методу имитированной дистилляции (SimDis; #1) проводится либо фракций до $C_{44}$ (ASTM D 2887), либо до более тяжелых фракций ($C_{90-120}$, ASTM D 7500). Групповой и индивидуальный состав по классическим методам: для бензиновых фракций (много численные ГОСТ и ASTM – масс./объем./мольн. состав, ПИОНА, ОЧ (исследовательский/моторный методы), $P_{нас.пар.}$, плотность; #2); для МТ и ДТ (СТО ГазПром, научные публикации; #3); для определения ШФЛУ в составе широкой фракции (ГОСТ; #4). Для товарных бензинов помимо выше указанных параметров можно определить содержание оксигенатов (#5), ароматических соединений (бензол, толуол; #6), N-метиланилин (#7) и проч. (по ГОСТ, ASTM). При этом один аналитический канал может выполнять функции анализа нескольких инспектируемых параметров, так, например, разработан трех канальный прибор, выполняющий *ВСЕ* выше приведенные анализы НП (#1-7)! Для автоматизации исследований и стабильных метрологических результатов может быть установлен автоматический дозатор (пока модель на 20 образцов) способный в автоматическом режиме вводить образцы в любой из 1-2-3 испарителей.

Четвертая модель – определение легких серосодержащих соединений (ССС) в любой углеводородной матрице (УВ-матрица). Состав ССС - $H_2S$, COS, $CS_2$, меркаптаны/тиолы, сульфиды/дисульфиды, тиофены ($C_{1-6}S_{1-2}H$) и др. УВ-матрица – топливные газы (ПГ, ПНГ и проч.), чистые газы (этилен, пропилен, бутилены), ШФЛУ, СУГ, НП. Отличительная особенность прибора, то что используется выпускаемая нами кварцевая капиллярная колонка с новой фазой (*ХромоСиб-Sulf*), которая практически полностью устраняет эффект наложения пиков ССС и УВ даже при значительной перегрузке колонки по УВ компонентам (ввод дозы большого объема; замена альтернативных вариантов хроматографа с использованием двух колонок, или двух аналитических каналов, или дорогих и сложных детекторов). Это позволяет использовать самый доступный и простой детектор ПФД. Данная колонка в сочетании с новой моделью детектора ПФД для хроматографа «Хромос ГХ-1000» позволяет определять очень низкие концентрации ССС (в газах менее 0.1 ppmV). Разработана инструментальная схема прибора, позволяющая объединить все три устройства ввода пробы УВ-матриц в один аналитический канал в любом их сочетании: газ, СУГ, НП. При установке детектора ПИД и коннектора на два детектора из одной колонки можно проводить и детальный анализ изомерного состава УВ-матрицы $C_{1-4}$ (предлагаемая капиллярная колонка по разрешающей способности разделения УВ практически аналогична капиллярным колонкам с фазами оксидов алюминия и кремния).

Возможны некоторые комбинации разных аналитических каналов из нескольких указанных моделей для специальных исследовательских целей.




**Безопасное гидрирование при высоких давлениях и температурах**

Являясь эксклюзивным дистрибьютором ведущего мирового производителя лабораторных проточных реакторов ThalesNano, компания Глювекс предлагает весь спектр оборудования для безопасного гидрирования при высоких давлениях (до 300 бар) и температурах (до 450 °).

Начиная от модели H-Cube Mini Plus и заканчивая системами на базе Phoenix Professional реакторы ThalesNano за счет встроенных или отдельно стоящих генераторов водорода высокого давления позволяют проводить каталитическое гидрирование практически в любой лаборатории без использования баллонов с водородом, что соответствует самым высоким требованиям, предъявляемым к пожаробезопасности.

Быстрое (до нескольких минут) получения первых порций продукта даёт возможность оперативного изменения параметров реакции (температура, давление, скорость потока), что в свою очередь позволяет буквально за несколько часов подобрать оптимальные условия с высокими выходами и перейти к этапу масштабирования.

Масштабирование в 10-50 раз легко осуществляется за счет наличия в линейке Thales Nano реакторов H-Cube Midi, которые также имеют встроенный генератор водорода.

В реакторах ThalesNano катализаторы, упакованные в специальные картриджи CatCart. При этом применение специального оборудования CatCart Packer позволяет пользователям использовать не только готовые картриджи с катализатором, но и катализаторы собственного приготовления. При необходимости можно осуществлять автоматический скрининг катализаторов с использованием систем CatCart Changer и автосамплеров.

Широкий спектр реакторов ThalesNano позволяет проводить не только гидрирование, но и реакции снятия защитных групп, N- и C- алкилирования, циклоприсоединения, озонолиза, карбонилирования и аминокарбонилирования, литиирования, нитрования и гидроочистки.

Также компания Глювекс осуществляет поставки широкого спектра емкостных и реакторных систем реакторов высокого давления производства компании Top Industrie.

Рабочие температуры до 900 °C и давления до 7000 бар позволяют решать большинство задач современной химии. А специальные решения для моделирования процессов добычи и переработки нефти находят широкое применение в соответствующих отраслях.

Авторизованный дистрибьютор компания Gluvex
сайт gluvexlab.com
тел +7 (499) 270-16-62
Отдел продаж: sales@gluvex.com
Сервисная служба: support@gluvex.com

Scietegra

## Авторизованный дистрибьютор аналитического оборудования ведущих мировых производителей

Сайтегра подготовит для вас готовое решение, поставит оборудование, введет его в эксплуатацию, осуществит гарантийную и постгарантийную техническую, методическую и метрологическую поддержку, обеспечит бесперебойную поставку расходных материалов.

### НАШИ ПАРТНЕРЫ

Leica MICROSYSTEMS

HITACHI Inspire the Next

NANOLIVE Looking inside life

analytikjena

**КАЧЕСТВО**

Официальный дистрибьютор ведущих мировых производителей

**ГАРАНТИЯ**

Квалифицированная сервисная поддержка

**ПРОФЕССИОНАЛИЗМ**

Комплексные поставки, реализация технически сложных проектов

www.scietegra.com
+7 (495) 542 49 16
scietegra@scietegra.com

ЛАБТЕСТ

# ЛАБТЕСТ

АНАЛИЗАТОРЫ СВОЙСТВ ПОРОШКОВ И ПОРИСТЫХ СТРУКТУР

WWW.LAB-TEST.RU

micromeritics®

Effective Solutions for Material Characterization

## АНАЛИЗАТОРЫ СВОЙСТВ ПОРОШКОВ И ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

- Удельная поверхность
- Размер пор
- Хемосорбция
- Истинная и насыпная плотность
- Реология порошков
- Размер частиц по Фишеру
- Размер частиц методом осаждения

**Проведение демонстрационных анализов в нашей лаборатории**

micromeritics®

| | | | |
|---|---|---|---|
| TriStar II | ASAP 2020&2460 | 3Flex | Gemini VII |
| AutoChem II | ChemiSorb HTP | AutoPore V | AccuPyc1345 |
| GeoPyc | AutoSizer II 5800 | SediGraph III | FT4 |

119071, Москва, Ленинский пр. 19, стр.1, +7 495 256-24-84, info@lab-test.ru, www.lab-test.ru

# Точность и надежность управления потоками газов и жидкостей

## Решения для лабораторий и производств

**Измерители и регуляторы расхода газа**

расходы от 0,014 мл/мин

**Измерители и регуляторы расхода жидкости**

расходы от 5 мг/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:** info@massflow.ru

**I:** www.massflow.ru

# Элемент

Компания «ЭЛЕМЕНТ» предлагает современное оборудование ведущих мировых производителей для научных исследований и разработок в том числе в области катализа:

magritek

Настольные ЯМР-спектрометры Spinsolve:

- мониторинг протекания химических реакций
- быстрая оценка чистоты получаемых соединений

CEM

Настольные микроволновые реакторы Discover

- увеличение скорости химической реакции
- увеличение селективности
- экономия катализатора

AXELSEMRAU

Автоматизированные рабочие станции (ВЭЖХ, ВЭЖХ/МС/МС; ГХ, ГХ/МС/МС) и системы пробоподготовки для ускорения рутинных и исследовательских процессов в химии.

www.element-msc.ru

**Москва**
тел/факс: (495) 514-00-47
msc@element-msc.ru

**Екатеринбург**
тел/факс: (343) 278-34-64 (65-69)
ekb@element-msc.ru

**Новосибирск**
тел/факс: (383) 20-20-726
nsk@element-msc.ru

# Элемент

Широкая линейка аналитического оборудования одного из лидеров мирового приборостроения компании Shimadzu (Япония) для исследования органических и неорганических соединений, исходных веществ и продуктов реакций с возможностью онлайн мониторинга процесса в исследовательской лаборатории и на производстве.

ИК-Фурье спектрометры

Жидкостные хроматомасс-спектрометры

Анализаторы общего органического углерода

Рентгеновские дифрактометры

Жидкостные хроматографы

Атомно-абсорбционные спектрометры

Спектрометры с индуктивно связанной плазмой

Испытательные машины

Энергодисперсионные рентгенофлуоресцентные спектрометры

Спектрофотометры

Волнодисперсионные рентгенофлуоресцентные спектрометры

Газовые хроматографы

Газовые хроматомасс-спектрометры

Компания «ЭЛЕМЕНТ» 20 лет работает на рынке аналитического оборудования и предлагает своим клиентам:

- помощь в выборе аналитического оборудования
- установку и запуск оборудования в лаборатории
- обучение пользователей работе на приборе
- консультирование по техническим и эксплуатационным вопросам, помощь в постановке методик
- гарантийное и послегарантийное обслуживание
- проведение углубленных тренингов для пользователей по эксплуатации и обслуживанию оборудования


www.element-msc.ru

**Москва**
тел/факс: (495) 514-00-47
msc@element-msc.ru

**Екатеринбург**
тел/факс: (343) 278-34-64 (65-69)
ekb@element-msc.ru

**Новосибирск**
тел/факс: (383) 20-20-726
nsk@element-msc.ru

ООО «НПФ «Мета-хром»-научно-производственная фирма – разработчик аналитических газовых хроматографов, лабораторных реакторных установок, испытательного и измерительного оборудования по заданию различных отраслей промышленности. Компания ведет разработку с 1995 года и принадлежит к числу российских лидеров в этой отрасли. Кроме хроматографов и оснащения для ГХ, компания выпускает лабораторные реакторные установки.

## Лабораторные реакторные установки

Интенсификация процессов переработки нефти — перспективная задача современного производства. С экономической и экологической точек зрения также важно сокращение отходов и максимальное использование природных ресурсов. Эти вопросы можно успешно решать с помощью катализа.

Катализ — это процесс избирательного ускорения протекания химических реакций под действием катализаторов — веществ, которые многократно участвуют в химическом превращении, но практически не расходуются. Каталитические процессы находят широкое применение в нефтепереработке и нефтехимии, например, каталитический крекинг, алкилирование бензола этиленом, гидроочистка, гидрокрекинг, каталитический риформинг и т.д.

## Область применения реакторной установки

Постоянное совершенствование перечисленных технологий требует первоначальной отработки условий их реализации в небольшом масштабе, далеком от крупнотоннажного производства. Для этого используются лабораторные (пилотные) каталитические установки, на которых можно опробовать новый катализатор, изучить и проверить его свойства, оптимизировать режимы протекания реакций, опробовать новейшие разработки нефтехимии. Незаменимо такое оборудование и для проведения исследовательских работ, разработки процессов нефтепереработки на основе передовых технологий и обучения специалистов. Созданием и внедрением такого оборудования НПФ «Мета-хром» занимается уже более семи лет. За это время накоплен большой опыт сотрудничества как с крупными предприятиями нефтепереработки («Газпром нефтехим Салават», «Нижнекамскнефтехим», «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов», «Нижегородские катализаторы» и др.), так и с исследовательскими («ГОСНИИХП», ИОФХ им. А. Е. Арбузова КазНЦ РАН, КХТУ КазНЦ РАН) и образовательными учреждениями («МГУ имени М. В. Ломоносова»).

Реакторное оборудование для каждой технологической установки конструируется по специальному (индивидуальному) проекту. Для характеристики реакторов используются следующие показатели: вид химической реакции, производительность, геометрические размеры и форма, расчетные технологические параметры (давление, температура, объемная скорость и т.д.), материальное исполнение и т.п. В нефтеперерабатывающей промышленности, как правило, применяются реакторы непрерывного действия. Реакторы периодического действия используются только в малотоннажных и вспомогательных процессах.

Реакторные установки, разработанные и изготовленные в НПФ «Мета-хром», выгодно отличаются от импортных аналогов, во-первых, ценой, во-вторых, глубоким проникновением разработчиков в процесс протекания реакции, таким образом,

разработанная схема установки наиболее полно ей соответствует, и, в-третьих, возможностью осуществления оперативного и более дешевого технического обслуживания и ремонта, модернизации установки под новые задачи. НПФ «Мета-хром» доступна для сотрудничества с момента постановки задачи, в т. ч. составления технического задания до внедрения установки в производство.

В компании ООО НПФ «Мета-хром» вы можете заказать разработку и изготовление реакторной установки по доступной цене. Наша продукция изготавливается согласно всем действующим стандартам, что подтверждено сертификатом соответствия. На протяжении многих лет мы разрабатываем и внедряем также оборудование для проведения комплексных анализов многокомпонентных веществ.

Наши контакты:

ООО «НПФ «Мета-хром»,

Адрес: 424000, Республика Марий Эл, г. Йошкар-Ола, ул. Баумана, д. 100

Сайт https://www.meta-chrom.ru/

instagram.com/metachrom/

E-mail: m_chrom@mari-el.ru,

meta-ola@yandex.ru

Телефон: 8 (8362) 42-49-97, 42-22-66, 8 (927) 872-23-32

ФЛП
ФизЛабПрибор

Наша компания работает с 2006 года на российском рынке, головной офис располагается в Москве.

Сегодня ФИЗЛАБПРИБОР — ведущий и эксклюзивный дистрибьютор в России многих известных мировых производителей — Tosoh Bioscience , YMC, VICI (Valco), Biolab (Biosolve), Peak Biotech, Ludger, Zeolyst, Bio-Works и ECOM.

Основным направлением деятельности компании является поставка оборудования и расходных материалов для аналитической, препаративной и промышленной жидкостной хроматографии, комплектующих для газовых и жидкостных хроматографов, реакторов высокого давления и каталитических реакторов, химического сырья, стандартов и реактивов для оснащения фармацевтических и биотехнологических производств, производственных и научно-исследовательских лабораторий, центров контроля качества.

## Наши возможности:

- Техническая поддержка и послепродажный сервис поставленного оборудования проводится с помощью собственной сервисной службы.
- Кроме обычной доставки, осуществляется срочная доставка из Европы — товар доставляется до склада заказчика в течение 1 –2 недель.
- Для грузов, где требуются специальные условия транспортировки, мы делаем доставку в условиях «холодовой цепи», на условиях от «двери до двери», с предоставлением распечатки температурной кривой.
- Помимо поставок оборудования, сырья и расходных материалов, мы также предлагаем консультирование и обучение: консультации и помощь в разработке методов.
- Проведение обучающих семинаров по поставляемой продукции.
- Обучение специалистов от наших покупателей на производствах наших партнеров.

# Компания

# Tosoh Bioscience

Компания является ведущим поставщиком хроматографических колонок, сорбентов в bulk-упаковках и сложных диагностических систем:

– колонки для ВЭЖХ для решения различных задач — для обращено фазовой, нормально-фазовой, ионно-обменной, гидрофильной, гидрофобной, эксклюзионной хроматографии

– препаративные сорбенты для решения различных задач от лаборатории до промышленности — для обращено-фазовой, нормально-фазовой, ионно-обменной, гидрофильной, гидрофобной, эксклюзионной и аффинной хроматографии

– системы (GPC/SEC) для гель-проникающей хроматографии двух версий: стандартная Tosoh EcoSec (до 60 °C) и высокотемпературная Tosoh EcoSecHT (до 220 °C)

ФЛП
ФизЛабПрибор

# Компания

# Bio-Works

Производитель сорбентов на основе агарозы в bulk-упаковках для эксклюзионной, ионообменной, металл-хелатной и аффинной хроматографии

Агарозные частицы 3-го поколения позволяют Вам ускорить процесс! Уникальная селективность для повышения чистоты!

– Превосходно для очистки белков, пептидов и олигонуклеотидов

– Высокая эффективность при повышении чистоты, выхода и производительности

– Сорбенты доступны как в предварительно упакованных колонках BabyBio™ и OptioBio™ , так и в упаковках различных объемов.

ФизЛабПрибор

# Компания

# YMC (Япония – Германия)

YMC EUROPE GMBH

Колонки для ВЭЖХ и сверхбыстрой хроматографии, для обращено-фазовой, нормально-фазовой, ионно-обменной, гидрофобной, гидрофильной, эксклюзионной и хиральной хроматографии.

Препаративные сорбенты в bulk-упаковках партиями от 50 грамм до 500 кг (с размером частиц от 10 мкм)– на основе силикагеля и на полимерной матрице для ионообменной хроматографии

Стеклянные лабораторные хроматографические колонки для самостоятельной упаковки сорбентом — экономичная версия Eco и версия премиум-класса Eco-plus, для более высокого давления

Стеклянные промышленные и пилотные колонны для хроматографии низкого давления

Стальные колонны динамической аксиальной компрессии — для промышленной высокоэффективной хроматографии

ФЛП
ФизЛабПрибор

# Компания VICI

(США – Швейцария)

Краны, селекторы потоков и инжекторы, петли для ввода образцов — для газовой и жидкостной хроматографии

Колонки и сорбенты для ГХ

Фитинги Valco и Cheminert из стали (SS 303, SS 316, Hastelloy C и др.) и полимерных материалов (PEEK, PPS и др.)

Шприцы для ВЭЖХ и ГХ — ручного ввода образца и для автосамплеров

Капилляры с наружным диаметром от 360 мкм до 1/4" стандартной длины, нужной длины по заказу или в bulk-упаковках):
– металлические из нержавеющей стали, Nickel 200, Inconel 600, электроформованного никеля
– из полимерных материалов: PEEK (натурального цвета и с цветовой кодировкой), ETFE, FEP, PFA, PTFE и др. для высокого и низкого давления

Наборы инструментов для нарезки капилляров из различных материалов, 6-гранные ключи, набор для удаления ферул и т.д.

Фильтры для мобильной фазы — встроенные, прямого соединения, биосовместимые, барботеры, фильтры и фильтры/барботеры «До последней капли»

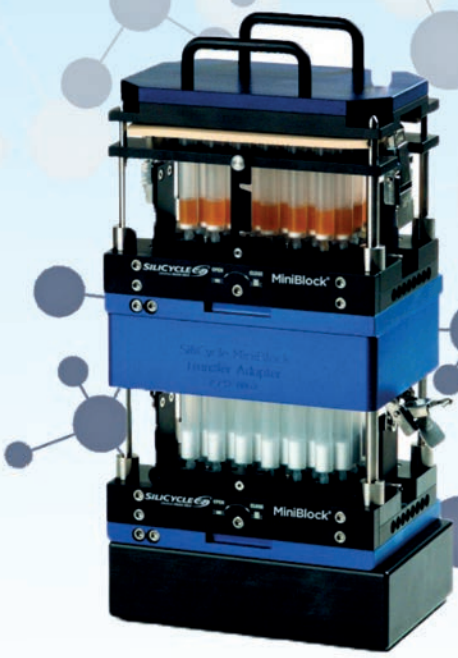
ФЛП
ФизЛабПрибор

# Компания

# SiliCycle

**Innovation in chromatography, analytical and organic chemistry**

- SiliaMetS® специальные силикагели, удаляющие металлы на различных стадиях производства API
- SiliaCat® гетерогенные катализаторы
- SiliaBond® функциональные силикагели для органического синтеза
- SiliaFlash® нерегулярные силикагели
- SiliaSphere™ сферические силикагели
- SiliaChrom® ВЭЖХ колонки
- SiliaPrep™ силикагельные SPE картриджи и планшеты
- SiliaPrepX™ полимерные SPE картриджи и планшеты
- SiliaPlate™ ТСХ пластины и расходные материалы
- SiliaSep™ флеш-картриджи
- SiliaQuick™ QuEChERS
- SiliCycle Miniblock™ многофункциональные платформы для лабораторного синтеза
- Лабораторные расходные материалы: шприцевые фильтры, флаконы и крышки, наконечники
- Экстракция и очистка: натуральные масла, дисперсии и экстракты растений бореальных лесов; экстракты из морской флоры и фауны
- Омега-3 и eXtra-чистая омега



ФЛП
ФизЛабПрибор

# Компания

# WATREX

**Компания WATREX Prague была основана в 1990 году и является производителем аналитических систем и колонок для жидкостной хроматографии. В основу аналитического оборудования легли собственные научные разработки и богатый опыт в академической и практической сфере.**

**ВЭЖХ система с бинарным градиентом Watrex Streamline™ – это отличное решение для научно-исследовательских учреждений.**

Готовая система включает: два насоса P1, статический смеситель, ручной инжектор, термостат колонок CT1, программируемый UV/VIS детектор UV1. Модульная система позволяет проводить дальнейшую модернизацию.

**Спецификация:**

Система подачи растворителя
Два ВЭЖХ насоса P1 / или Один ВЭЖХ насос P1 для работы в изократическом режиме
Скорость потока 0.000 to 10.000 mL/min
Давление 0 до 6,000 psi (420 bar)
Интерфейс RS-232

**УФ детектор UV1:**

Источник света: Deuterium Lamp, Tungsten Lamp
Длина волны: 190 – 800 nm
Программирование длины волны: пошаговое, 10 шагов

**Термостат колонок CT1**:

Температурный режим: от 10°C выше окружающей до 120 °C

Аналитические и препаративные колонки для различных применений. Используются сорбенты как собственного производства, так и других производителей:
Watrex Polymer IEX H, Ca, Pb
Watrex Reprosil 100, C18
Watrex DeltaSil 100, C18
Watrex IC Anion I
Watrex Universal Cat II
Watrex Reprosil NH2
Watrex PAH-Prep
AQC – анализ аминокислот

ФЛП
ФизЛабПрибор

Компания

# ECOM

ECOM
HPLC FROM PRAGUE

## Компания ECOM spol s r.o. (Чехия)

Компания ECOM - всемирно известный производитель оборудования для высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Хроматографические системы для аналитической и препаративной ВЭЖХ.

Детекторы для флэш-препаративной и аналитической хроматографии

Насосы

Коллекторы фракции, автосамплеры, термостаты колонок и т.д.

ФЛП
ФизЛабПрибор

# Компания
# Peak Biotech
## Продукция Peak Biotech
## для промышленной хроматографии

PEAK BIOTECH ENGINEERING

Хроматографические колонны низкого, среднего и высокого давления

Колонны DAC (с динамической аксиальной компрессией

Хроматографические системы низкого, среднего и высокого давления

Оборудование для приготовления суспензий для жестких сорбентов (силикагель) и мягких сорбентов

ФЛП
ФизЛабПрибор

Компания

# ZEOLYST

ZEOLYST INTERNATIONAL

## МИРОВОЙ ЛИДЕР В ПРОИЗВОДСТВЕ ЦЕОЛИТОВ И МИКРОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

*Высокое качество, высокий выход при высокой селективности*

### Продукция

Синтетические специальные цеолиты для нефтепереработки, нефтехимии, химии, автомобильной промышленности. Мировой лидер по производству цеолитов, синтезированных под давлением и ультра-стабильных Y-цеолитов.

### Основные области применения

Стандартные цеолиты и цеолиты, разработанные по рецептурам заказчиков, основа для катализаторов для использования в процессах гидрокрекинга, изомеризации, переработки ароматических углеводородов, алкилирования, а также цеолитные катализаторы под специальные задачи.

### *Цеолитные порошки*

- Цеолит Y,
- Цеолит Бета,
- Цеолит ZSM-5,
- Морденит,
- Феррьерит,
- Цеолит ZSM-23
- Цеолит ZSM-12,
- Цеолит ZSM-22
- Цеолит L,
- SAPO-11, SAPO-34

### *Формованные цеолиты*

- Экструдированные
- Высушенные распылением
- На заказ

### *Специального применения*

- Гидрокрекинг
- Изомеризация ксилол
- Трансалкилирование ароматики
- Другие

## *Цеолиты по заказу*

Изготавливаются в соответствии с уникальными требованиями заказчика
Широкие возможности для синтеза цеолитов

ФЛП
ФизЛабПрибор

# Компания Biosolve

**Поставляет широкий спектр растворителей и реагентов для хроматографии и исследовательских работ**

Растворители для хроматографии различной квалификации: ULC/MS, LC/MS , HPLC supra-gradient, HPLC-S gradient grade, HPLC-R isocratic grade, HPLC preparative.

Реагенты для молекулярной биологии и электрофореза

Реагенты для пептидного синтеза — защищенные аминокислоты, растворители и композиции для ручного и автоматического синтеза.

Реагенты для синтеза ДНК и РНК

Headspace — растворители в специальной упаковке для анализа остаточных растворителей в фармацевтических субстанциях

Pharmaceutical растворители и реагенты, производимые и анализируемые в соответствие со спецификациями фармакопей.

Растворители квалификации Supra-Dry и Extra-Dry — с очень низким содержанием воды в специальных упаковках Safe-dryTM.

**Компания ФИЗЛАБПРИБОР, как официальный дистрибьютор компаний производителей, поставляет стандарты образцов био и фармацевтических субстанций для аналитических задач и регистрации лекарственных средств.**

**Основные группы продуктов**

- **аналитические стандарты**
- **стандартные образцы фармсубстанций и примесей**
- **наборы ELISA**
- **смеси стандартов для анализа пестицидов**
- **смеси стандартов для анализа микотоксинов**
- **антитела**
- **синтез под заказ**

В 1963-1964 годах Комитет по здравоохранению Совета Европы принял проект Конвенции о создании правовых, административных и технических органов Европейской фармакопеи. В 1967 году была открыта первая лаборатория для разработки первых методик по общим методам химического, физического и физико-химического анализа. Директивы Совета ЕЭС от 1975-1981 годов предусматривают обязательное соблюдение требований Монографий Европейской фармакопеи при продаже лекарственных средств для использования людьми и ветеринарного применения. Сегодня Европейская фармакопея является крупнейшей и самой авторитетной организацией в Европе производящей стандарты для фарм.промышленности.

The United States Pharmacopeial Convention – Фармацевтическая конвенция США. Одна из крупнейших компаний, производящих стандартные образцы лекарственных средств прописанных в фармакопеи США.

LGC Standards - подразделение группы LGC Group, международный лидер в области лабораторных услуг, стандартов измерений, справочных материалов, геномики и межлабораторных квалификационных испытаний, авторизованный Национальным институтом химических и биоаналитических измерений Великобритании. Продуктовый портфель включает более 100 000 наименований и более 40 схем квалификационного тестирования применяемых в самых разных сферах.

Основанная в 1982, году компания Toronto Research Chemicals, TRC (Канада) сфокусировалась на производстве и поставке для исследовательских целей специализированных сложных биомолекул, коммерчески не доступных на рынке.
Общий каталог производимой продукции TRC составляет 200 000 наименований. Большинство позиций постоянно в наличии на складе.

**117587, г. Москва, Варшавское шоссе, дом 125 Ж, корп. 5, ИНН 7726611884,**
**e-mail: info@fizlabpribor.ru**

**тел/факс (495) 9-888-725**
**тел. (495) 740-54-06**

Научное издание

**РОСКАТАЛИЗ. IV Российский конгресс по катализу**

20-25 сентября 2021 года, Казань, Россия

Сборник тезисов докладов

Под общей редакцией: академика В.И. Бухтиярова, академика В.Н. Пармона, д.х.н. Д.В. Козлова, к.х.н. Д.А. Шляпина

Тезисы подвергнуты мягкой редакторской правке, ответственность за содержание тезисов остается за авторами

Составители: С.С. Логунова, М.С. Суворова

Компьютерная обработка: Ю.В. Климова, А.А. Спиридонов

Обложка: Е.В. Бобаткова

**Издатель:**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»

630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5, ИК СО РАН

http://catalysis.ru

E-mail: bic@catalysis.ru Тел.: +7 383 330 67 71

**Электронная версия:**

Издательский отдел Института катализа СО РАН

E-mail: pub@catalysis.ru Тел.: +7 383 326 97 15

Объём: 54 МБ. Подписано к размещению: 13.09.2021.

Адрес размещения:

Системные требования: i486; Adobe® Reader® (чтение формата PDF)

**ISBN 978-5-906376-37-4**